



Optiques moulées multi-spectrales transparentes dans le visible et l'infrarouge

Antoine Bréhault

► To cite this version:

Antoine Bréhault. Optiques moulées multi-spectrales transparentes dans le visible et l'infrarouge. Matériaux. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1S099 . tel-01306271

HAL Id: tel-01306271

<https://theses.hal.science/tel-01306271>

Submitted on 22 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences des Matériaux

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Antoine Bréhault

Préparée à l'unité de recherche 6226 ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Optiques moulées
multi-spectrales
transparentes dans le
visible et dans
l'infrarouge
thermique**

**Thèse soutenue à Rennes
le 29 Septembre 2015**

devant le jury composé de :

Philippe THOMAS

Directeur de Recherche, Université de Limoges /
rapporteur

Lionel MONTAGNE

Professeur, Université de Lille 1 / *rapporteur*

Philippe ADAM

Responsable du Domaine Scientifique Photonique, DGA /
examineur

Joel ROLLIN

Directeur Scientifique, Thales Angénieux / *examineur*

Jean Luc ADAM

Directeur de Recherche, Université de Rennes 1 /
examineur

David LE COQ

Maitre de conférences, Université de Rennes 1 /
examineur

Xiang-Hua ZHANG

Directeur de Recherche, Université de Rennes 1 /
directeur de thèse

Laurent CALVEZ

Maitre de conférences, Université de Rennes 1 / *co-
directeur de thèse*

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein du laboratoire Verres & Céramiques de l'Université de Rennes 1 dirigé par Xiang-Hua Zhang. Je souhaite le remercier dans un premier temps pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Egalement directeur de cette thèse avec Laurent Calvez, je souhaite leur exprimer mes plus sincères remerciements. En consacrant de nombreuses heures à diriger ces recherches, ils ont été une grande source d'inspiration tout au long de ces trois ans. Je les remercie aussi pour leur soutien, leur confiance et leur bonne humeur qui ont été essentiels pour la réalisation de ces travaux.

Je souhaite remercier l'ensemble des personnes qui ont accepté d'évaluer mon travail en intégrant mon jury de thèse. Je remercie Philippe Thomas directeur de recherche à l'Université de Limoges et Lionel Montagne professeur à l'Université de Lille 1 pour l'intérêt qu'ils ont montré à mes travaux en acceptant d'être rapporteurs. Un grand merci à Philippe Adam responsable du domaine scientifique photonique DGA pour la supervision de l'ensemble de ces travaux et pour avoir examiné ces travaux. Je remercie Joel Rollin Directeur scientifique à Thales Angénieux pour avoir examiné cette thèse, pour avoir apporté son point de vue industriel et pour ses nombreux conseils scientifiques. J'exprime aussi toute ma gratitude à David Le Coq pour m'avoir permis d'étudier la conduction ionique dans les verres. Je le remercie particulièrement pour son enthousiasme, sa disponibilité et sa bonne humeur. Merci également à Jean-Luc Adam pour avoir présidé le jury de cette soutenance.

Je remercie les différents collaborateurs qui ont participé à la réalisation de ce travail. Je remercie particulièrement Marie Duchêne et Damien Bigou de Thales Angénieux pour la réalisation des traitements antireflets ainsi que l'étude de propriétés optiques des matériaux. Merci à Rémi Boidin pour les mesures de conductivités ioniques réalisées à l'Université du Littoral Côte d'Opale. Merci à Petr Nemec pour les mesures optiques réalisées à l'Université de Pardubice (République Tchèque).

Au sein de l'équipe Verres et Céramiques, un grand merci à Thierry Pain pour la qualité de ses montages et de son polissage. Merci à Thierry Jouan pour sa grande disponibilité en cas de problème. Un grand merci à Michel Cathelinaud pour son enthousiasme quotidien et nos multiples manipulations. Merci à Virginie Nazabal pour les mesures d'ellipsométrie et merci aussi à Odile Merdrignac pour les préparations de cibles.

Je tiens également à remercier mes collègues de bureaux, Hong-li, Laurent B, Florent et Céline. La mélodie des alarmes de bipeur qui résonnait quotidiennement va me manquer...

Merci à l'ensemble des personnes de l'équipe Verres et Céramiques : Catherine, Johann, Bruno, Corinne, Aline, Didier, Franck T, Jean, Ronan... Merci à toutes les personnes qui ont pu participer de près ou de loin au bon déroulement de ces trois années : Solenn, Céline

(Tic & Tac), Thomas, Baptiste, Fred, Franck R, Claudia, Noha, Shuo, Bo, Bai, Elena, Yin Yao, Antoine ...

Un grand merci à Riri et Loulou qui ont été d'excellents collègues pendant ces trois années (et à bientôt pour monter notre fameuse entreprise de traiteur).

Je souhaite également remercier ma famille et ma belle-famille qui ont été d'un grand soutien tout au long de cette thèse. Et pour finir, un merci à celle qui m'a soutenu quotidiennement pendant ces trois années et qui va devoir me supporter pour un certain nombre d'années...

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : *Etat de l'art des matériaux multi spectraux pour l'optique visible et infrarouge*

1. Introduction	7
1.1. Le spectre électromagnétique	7
1.2. Emission thermique	8
1.2.1. Corps noir	9
1.2.2. Surface réelle	10
1.3. Domaines d'imagerie	12
2. L'imagerie multi-spectrale	14
2.1. Du visible à l'infrarouge ... au multi-spectrale	14
Imagerie multi-spectrale	14
2.2. Le marché de l'imagerie infrarouge	17
2.3. Applications potentielles de l'imagerie multi-spectrale	19
2.3.1. Applications civiles	19
2.3.2. Applications militaires	20
3. Les matériaux pour l'optique	20
Propriétés optiques et mécaniques des matériaux	21
4. Conclusion.....	25

CHAPITRE 2 : *Etude des systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ et $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$*

1.	Introduction	31
2.	L'état vitreux	31
2.1.	Phénomène de transition vitreuse	31
2.2.	Les grandes familles de verres	32
3.	Propriétés optiques	33
3.1.	Absorption électronique	33
3.2.	Absorption multi-phonon	34
3.3.	Pertes par réflexion et par diffusion	35
3.4.	Absorption extrinsèque	36
4.	Synthèse des verres	36
4.1.	Choix des réactifs	36
4.2.	Purification du soufre	37
4.3.	Synthèse d'un verre	37
5.	Caractérisation des verres	40
5.1.	Masse volumique	40
5.2.	Caractérisation thermique des verres	40
5.3.	Coefficient de dilatation	41
5.4.	Analyse de composition par spectrométrie EDS	41
6.	Les verres de chalcogénures	42
7.	Les systèmes vitreux	43
7.1.	Système Ge-Ga-S et Ge-Ga-Se	43
7.2.	Les verres de chalco-halogénures	44
7.3.	Le système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ avec ajout d'halogénure	44
8.	Le système $\text{GeSe}_2 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{CsI}$	46
8.1.	Domaine vitreux et propriétés thermiques	46
8.2.	Transmissions des verres	49
9.	Etude du système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsCl}$	51
9.1.	Domaine vitreux et propriétés thermiques	51
9.2.	Coefficient de dilatation	55
10.	Conclusion	55

CHAPITRE 3 : *Etude des deux verres 75GeS₂-15Ga₂S₃-10CsCl et
65GeS₂-20Ga₂S₃-15CsCl*

1.	Introduction	62
2.	Spécifications requises	62
3.	Choix de compositions vitreuses stables dans le système GeS ₂ -Ga ₂ S ₃ -CsCl	64
4.	Propriétés mécaniques	70
4.1.	Mesure de dureté	70
4.2.	Module d'élasticité	71
4.3.	Ténacité	73
5.	Propriétés optiques	74
5.1.	Transmissions des verres	74
5.2.	Indices de réfraction linéaire	76
5.2.1.	Mesure des indices par spectrophotométrie	76
5.2.2.	Mesure par ellipsométrie	78
5.2.3.	Mesure des indices de réfraction par la méthode « m-line »	80
5.2.4.	Mesure des indices par méthode Littrow	81
6.	Dispersion chromatique	84
7.	Variation de l'indice en fonction de la température (dn/dT)	86
7.1.	Description des manipulations	86
7.2.	Fonctionnement	87
7.2.1.	Coefficients de dilatation (par interférences à deux ondes)	87
7.2.2.	Variations du chemin optique (interférences à ondes multiples)	89
7.2.3.	Coefficients thermo-optiques	90
7.2.4.	Résultats de mesure	90
8.	Mise en forme par pressage à chaud	92
9.	Conclusion	95

CHAPITRE 4 : *Etude de dispersion, protection contre la corrosion et traitement antireflet*

1.	Introduction :	100
2.	Etude des dispersions des verres :	100
2.1.	Modélisation de la dispersion mesurée :	101
2.2.	Influence de l'état de la matière :	101
2.3.	Influence de la composition :	102
2.3.1.	Dans les monocristaux :	103
2.3.2.	Dans les verres :	104
3.	Recherche d'une dispersion différente :	105
3.1.	Incorporation du soufre dans le verre $72 \text{ GeSe}_2 - 18 \text{ Ga}_2\text{Se}_3 - 10 \text{ CsI}$:	106
3.2.	Modification du verre $75 \text{ GeSe}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 10 \text{ CsCl}$:	106
3.3.	Transparence des nouveaux verres :	107
4.	Protection des matériaux contre la corrosion :	109
4.1.	Corrosion des verres :	109
4.2.	Dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique :	110
4.3.	Dépôt de couche en CaF_2 :	112
4.4.	Dépôt d'une couche de ZnS :	114
4.4.1.	Etude des paramètres de dépôt :	114
4.4.2.	Optimisation de ces paramètres :	117
5.	Dépôt d'un revêtement antireflet :	118
5.1.	Principe du traitement antireflet :	118
5.2.	Traitement antireflet sur le verre $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$:	120
6.	Conclusion :	121

CHAPITRE 5 : ***Conduction ionique dans la matrice vitreuse $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaX}$ avec $X = \text{I}$ ou Cl***

1. Introduction	126
2. Electrolyte solide.....	126
3. Les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaX}$ avec $X=\text{Cl}$ ou I	129
3.1. Les domaines vitreux	129
3.2. Propriétés macroscopiques	130
4. Propriétés optiques	132
5. Conductivité ionique des verres	135
5.1. Spectroscopie d'impédance	135
5.2. Mesures de conductivité	137
6. Système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$	142
7. Conclusion.....	146
Conclusion générale	150
Annexe 1	154

Introduction générale

Au fil des années, les avancées scientifiques et technologiques ont amené les chercheurs à exploiter diverses parties du spectre électromagnétique. Dans le domaine de l'optique, cette recherche s'est concentrée principalement sur trois régions (ultraviolet, visible et infrarouge). Ainsi un grand nombre de technologies ont été développées dans ces régions pour les domaines de la télécommunication, de la médecine, de l'industrie, du militaire, du civil, de la science et de l'art.

A la base de ces développements, la recherche de nouveaux matériaux va permettre de réaliser ces nouvelles technologies. Pour l'optique, ce sont des matériaux transmettant, réfléchissant ou diffractant la lumière dans différentes régions spectrales qui vont représenter un véritable intérêt scientifique et technologique. A partir de ces matériaux, un grand nombre de systèmes optiques peut être mis au point. Il est donc primordial de continuer à développer de nouveaux matériaux optiques pour améliorer les solutions existantes ou en réaliser de nouvelles.

Dans le cadre de travaux innovants dans le domaine de l'optique, le sujet présent a pour objectif principal d'étudier l'élaboration de compositions vitreuses transparentes du domaine visible jusqu'à l'infrarouge thermique compris entre 8 et 12 μm . Ces matériaux permettraient la réalisation d'optiques moulables multi-spectrales fonctionnant simultanément dans le visible/proche infrarouge et dans l'infrarouge thermique. La fusion d'images dans ces deux bandes complémentaires avec une seule optique amènerait une simplification de la conception, de la fabrication et une diminution de coûts et de poids des systèmes optiques.

Le marché des caméras thermiques augmente fortement depuis quelques années grâce à la baisse des prix de fabrication des détecteurs non refroidis mais aussi celle des optiques. Il y a aujourd'hui un intérêt particulier pour les systèmes multi-spectraux. En effet, l'imagerie dans les domaines visible/proche infrarouge et infrarouge thermique trouve un grand nombre d'applications toujours en forte croissance. La fusion de ces deux images complémentaires permet d'envisager beaucoup d'applications civiles et militaires. A titre d'exemple, pour l'aide à la conduite, l'image visible/proche infrarouge permet de mieux lire les indications routières et de détecter la présence de verglas. L'image thermique permet de voir plus loin dans le brouillard et de détecter la présence de piétons même dans le noir. Pour les applications militaires, il est par exemple plus facile de se déplacer dans le noir avec une imagerie proche infrarouge intensifiée et l'imagerie thermique dans le moyen infrarouge est indispensable pour dé-camoufler les cibles chaudes.

Il existe bien entendu de nombreuses optiques fonctionnant soit dans le visible/proche infrarouge, soit dans l'infrarouge thermique. Cependant il existe uniquement deux matériaux connus depuis très longtemps, ZnS et ZnSe, qui peuvent être envisagés pour la fabrication d'optiques multi-spectrales même si ces deux matériaux ne couvrent que partiellement ces deux bandes spectrales. Ces matériaux sont synthétisés par CVD (Chemical Vapor Deposition) qui est un procédé long et onéreux. De plus, ce sont des matériaux polycristallins

(ils ne sont pas moulables) qui sont mis en forme par tournage à pointe diamant impliquant une perte de matière lors de cette étape longue et fastidieuse.

Les verres de chalcogénures, à base de soufre (S), de sélénium (Se) ou de tellure (Te), se révèlent être de bons candidats pour cette application puisqu'ils sont connus pour leur propriété de transparence dans le proche infrarouge jusqu'à l'infrarouge lointain. Il a aussi été démontré que l'ajout d'halogénure d'alcalin (CsCl ou CsI par exemple) dans les matrices vitreuses à base de sélénium $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ et de soufre $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ permet d'étendre la transparence dans le domaine du visible. A partir de ces systèmes, une étude des propriétés thermique, mécanique et optique va être réalisée. Les compositions présentant un réel intérêt pour l'optique multi-spectrale seront sélectionnées puis étudiées plus en détail.

Au cours de cette étude, d'autres qualités des verres de chalcogénures appartenant aux familles précédentes ont été mises en évidence. En effet, l'ajout d'halogénure de sodium ou de lithium dans les matrices vitreuses $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ et $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ engendre une augmentation significative de la conductivité ionique du matériau. Pour le moment, les meilleurs résultats dans ce secteur sont obtenus pour des verres ou des vitrocéramiques à base de soufre et de lithium. Dans le but de réduire les coûts de matière et d'explorer de nouvelles pistes de conducteurs ioniques, ce travail préliminaire présente une étude de la conductivité de verres de chalcogénures à base de soufre et de sodium. Ainsi, l'ajout d'halogénures de sodium (NaI ou NaCl) pour augmenter la conductivité des verres dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ va être analysé. La fabrication d'électrolyte solide avec de hautes conductions ioniques dans les verres de chalcogénures est l'une des clés pour obtenir des batteries au lithium ou sodium avec une grande capacité de stockage et une grande sécurité. Cette étude préliminaire fera ainsi l'objet d'un chapitre de ce manuscrit.

Ces travaux de recherche ont été réalisés dans le cadre d'un projet ANR-programme ASTRID en collaboration avec Thales-Angénieux. Ils se sont déroulés au sein de l'Equipe Verres & Céramiques de l'UMR 6226 « Institut des Sciences Chimiques de Rennes ». Cette équipe s'est spécialisée depuis de nombreuses années dans l'étude et le développement des verres de chalcogénures. La collaboration avec Thales Angénieux a permis de réaliser des traitements antireflets pour les verres développés au cours de ces travaux. Certaines études et caractérisations ont de plus été réalisées en collaboration avec des laboratoires extérieurs : le laboratoire de Graphic Arts and Photophysics de l'Université de Pardubice (République Tchèque) pour certaines mesures d'indice de réfraction et le laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère de l'Université du Littoral Côte d'Opale à Dunkerque pour les mesures de conductivité des verres.

Ce manuscrit va s'articuler en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré dans un premier temps à la description de notions fondamentales expliquant le fonctionnement d'une lunette de vision nocturne et l'intérêt d'utiliser une optique d'entrée multi-spectrale. A partir de ce premier point, une analyse des diverses applications potentielles dans les domaines civil

et militaire sera faite. Pour finir, un état de l'art des matériaux optiques actuellement utilisés pour une utilisation visible et infrarouge sera effectué.

Le second chapitre porte sur la description des matériaux vitreux et leur intérêt pour les applications optiques vis-à-vis des matériaux cristallins. Ce chapitre présentera le choix des verres de chalcogénures avec la description de systèmes sulfure et sélénure pour ce sujet. L'étude des effets de l'addition d'halogénures d'alcalins (CsI et CsCl) dans des verres appartenant au système pseudo-binaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ et $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ sera faite dans le but d'obtenir des verres stables avec une transparence étendue dans le visible. Ces deux systèmes serviront de base pour les travaux développés dans le chapitre suivant.

Le chapitre trois va se focaliser sur l'étude de deux compositions du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$. On y exposera les critères ayant conduit au choix de deux compositions suivantes : $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ et $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$. Pour ces verres, les propriétés mécaniques, la caractérisation des indices de réfraction selon différentes méthodes ainsi que la mise en forme par pressage à chaud vont être détaillés. A partir des indices mesurés, l'étude de la dispersion du matériau et la variation de l'indice en fonction de la température seront analysées. Les résultats concernant la dispersion pour ces deux verres vont se révéler très proches et nous inciter à rechercher une troisième composition vitreuse.

Le chapitre quatre va ainsi être dédié à la recherche d'une nouvelle composition vitreuse présentant une dispersion différente des deux verres précédemment exploités. Un premier point va se focaliser sur les dispersions de plusieurs matériaux optiques pour étudier l'influence du changement de composition sur la dispersion du verre. Une observation des changements de propriétés optiques des verres avec une substitution du gallium par l'indium dans la composition $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ va être faite. Le caractère hygroscopique du chlorure de césium CsCl engendre une corrosion et une détérioration des propriétés optiques s'il est introduit en grande quantité, supérieure à 20 mol% par exemple. L'ajout d'un revêtement de protection sur ces verres va être étudié avec pour but une augmentation de la proportion en CsCl sans altération des propriétés optiques et potentiellement une dispersion différente.

Le dernier chapitre aborde un autre aspect de ces verres avec l'ajout d'halogénures de sodium (NaI et NaCl) pour améliorer la conductivité des verres de sulfure $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$. L'ajout d'un cation mobile au sein de cette matrice vitreuse va induire une augmentation significative de la conduction ionique dans le matériau. Les résultats obtenus seront discutés en relation avec l'ajout d'autres sels à base de lithium et avec une étude de leurs compacités vitreuses respectives.

Chapitre 1

Etat de l'art des matériaux multi-spectraux
pour l'optique visible et infrarouge

Sommaire

1.	Introduction	7
1.1.	Le spectre électromagnétique	7
1.2.	Emission thermique	8
1.2.1.	Corps noir	9
1.2.2.	Surface réelle	10
1.3.	Domaines d'imagerie	12
2.	L'imagerie multi-spectrale	14
2.1.	Du visible à l'infrarouge ... au multi-spectrale	14
	Imagerie multi-spectrale	14
2.2.	Le marché de l'imagerie infrarouge	17
2.3.	Applications potentielles de l'imagerie multi-spectrale	19
2.3.1.	Applications civiles	19
2.3.2.	Applications militaires	20
3.	Les matériaux pour l'optique	20
	Propriétés optiques et mécaniques des matériaux	21
4.	Conclusion	25

1. Introduction

Le développement de nouvelles technologies s'accompagne souvent de la recherche de nouveaux matériaux. Dans le but de simplifier et améliorer les lunettes de vision nocturne existantes, la recherche d'un verre multi-spectral moulable va être présentée dans ce manuscrit. Au cours de ce premier chapitre, une introduction des phénomènes physiques permettant la vision dans diverses conditions (nuit, brouillard, fumée...) sera faite. A partir de ces phénomènes, la description du fonctionnement d'une lunette de vision nocturne sera présentée avec une extension jusqu'au domaine visible. Les applications qui vont naître de ce type d'équipement dans le domaine civil et militaire vont être détaillées. Pour finir, les matériaux actuellement disponibles pour l'optique visible et infrarouge seront présentés.

1.1. Le spectre électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique est une radiation émise d'une source qui ne requiert pas de matière pour être transportée. Cette propagation peut être assimilée au mouvement soit d'un ensemble de photons ou quantas soit à celui d'une onde électromagnétique. Dans ce second cas, elle peut être considérée comme une onde avec des composantes électrique et magnétique perpendiculaire l'une par rapport à l'autre selon la direction de propagation. La lumière, la chaleur, les ondes radio, les rayons X sont autant de formes d'une radiation électromagnétique. Chacune de ces ondes se caractérise par une gamme spécifique de longueurs d'onde λ et de fréquences ν reliées selon la relation suivante :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.1)$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le milieu considéré ($c = 2,998.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ dans le vide). Le spectre électromagnétique complet est présenté sur la Figure 1.1 ci-dessous. Les petites longueurs d'onde des rayons gamma, rayons X et rayons ultraviolet correspondent à des radiations ayant pour intérêt leurs hautes énergies. A l'inverse, les grandes longueurs d'onde (microondes et ondes radio) sont intéressantes notamment pour leur longue distance de propagation.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la partie optique de ce spectre électromagnétique, en particulier les domaines du visible ($0,4 - 0,75 \text{ }\mu\text{m}$) et de l'infrarouge ($0,75 - 14 \text{ }\mu\text{m}$).

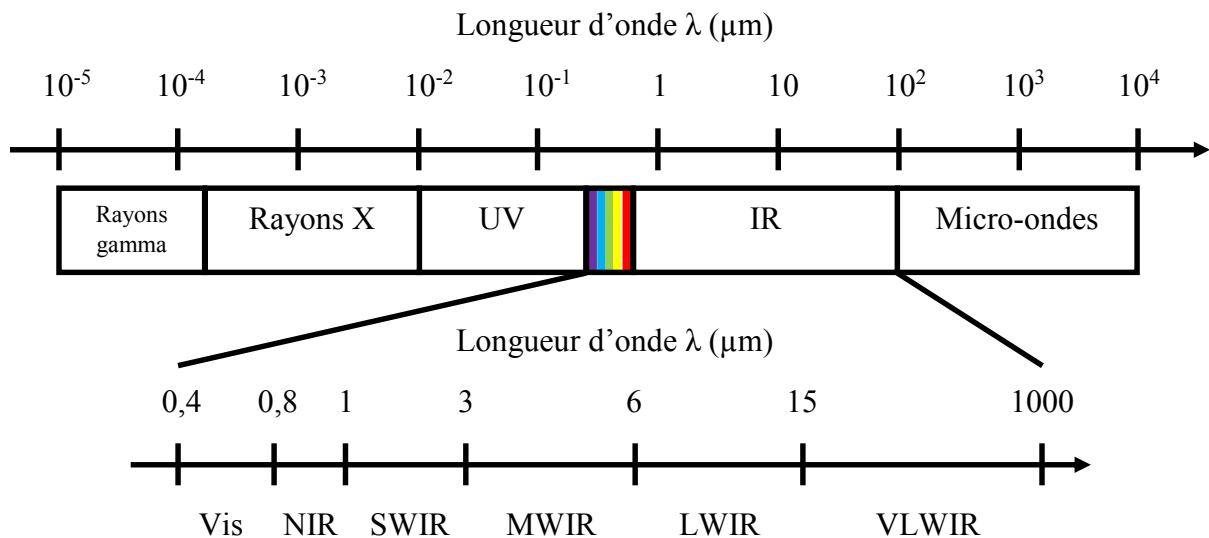


Figure 1.1: Spectre électromagnétique avec une précision des domaines du visible et de l'infrarouge [1]

Le Tableau 1.1 rassemble les détails des domaines du visible et de l'infrarouge. L'objectif de ces travaux est de développer des matériaux vitreux transparents sur un domaine le plus large possible, notamment dans les cinq domaines spectraux (Vis, NIR, SWIR, MWIR et LWIR). Les utilisations de ces domaines et leurs complémentarités pour l'imagerie seront développées plus loin.

Tableau 1.1: Divisions des domaines du visible et de l'infrarouge [1]

Région (abréviation)	Gamme de longueur d'onde (μm)
Visible (Vis)	0,4-0,75
Infrarouge proche (NIR – Near Infrared)	0,75-1
Infrarouge court (SWIR – Short wavelength IR)	1-3
Infrarouge moyen (MWIR – Medium wavelength IR)	3-6
Infrarouge lointain (LWIR – Long wavelength IR)	6-15
Infrarouge très lointain (VLWIR – Very long wavelength IR)	15-1000

1.2. Emission thermique

Le principe de l'imagerie visible et infrarouge repose sur l'émission thermique des objets ou astres qui nous entourent. En effet, tout objet ayant une température supérieure à zéro kelvin est composé d'atomes vibrants autour de leurs positions d'équilibre. Les vibrations de chaque particule chargée génèrent ainsi des ondes électromagnétiques. Ces ondes électromagnétiques seront d'autant plus intenses que la température de l'objet va être élevée. Pour évaluer le potentiel d'émission ou d'irradiation d'une surface réelle, il est important de quantifier l'intensité spectrale des rayonnements électromagnétiques. Il est ainsi nécessaire d'introduire le concept du corps noir.

1.2.1. Corps noir

Le corps noir est un objet idéal qui possède les propriétés suivantes :

- Il absorbe toutes les radiations incidentes quelle que soit sa longueur d'onde et sa direction.
- Pour une température et une longueur d'onde, aucune surface n'émet plus d'énergie qu'un corps noir.
- La radiation émise par un corps noir est fonction de la longueur d'onde et de la température, par contre elle est indépendante de la direction.

Le corps noir en tant qu'émetteur et absorbeur parfait est donc une référence pour les propriétés radiatives des surfaces réelles. Sa puissance radiative est exprimée suivant l'émittance énergétique spectrale $E_\lambda(\lambda, T)$ du matériau qui s'exprime selon la loi de Planck suivante :

$$E_\lambda(\lambda, T) = \left[\frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \right] \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1.2)$$

Avec $h=6,626.10^{-34}$ J.s et $k=1,381.10^{-23}$ J.K⁻¹ correspondant respectivement aux constantes de Planck et de Boltzmann, $c=2,998.10^8$ m.s⁻¹ est la vitesse de la lumière dans le vide et T est la température du corps noir exprimée en Kelvin.

Cette équation est représentée sous forme de graphique pour sept températures différentes sur la Figure 1.2 ci-dessous [2]. Ces variations d'émittance énergétique spectrale en fonction des longueurs d'onde sont caractérisées par plusieurs points :

- La radiation émise varie de façon continue en fonction de la longueur d'onde.
- Pour toutes les longueurs d'ondes, l'amplitude de la radiation émise augmente lorsque la température du corps noir augmente.
- Plus la température du corps noir est élevée et plus le domaine d'émission du corps noir se décale vers les petites longueurs d'onde.

A partir de la Figure 1.2, on remarque que la distribution spectrale du corps noir possède un maximum correspondant à une longueur d'onde λ_{max} qui dépend de la température. Cette dépendance va être décrite par la loi de Wien :

$$\lambda_{max} T = C \quad (1.3)$$

Avec $C = 2898$ $\mu\text{m.K}$. Selon cette loi, la longueur d'onde à laquelle un corps noir émet le plus de flux lumineux énergétique est inversement proportionnelle à sa température. A partir de ce concept et de l'analyse de la distribution des longueurs d'onde émises par le soleil, il est possible de déterminer sa température. Le soleil peut ainsi être assimilé à un corps noir de 5800K avec une grande partie des radiations électromagnétiques qui vont appartenir au domaine

du visible. L'œil humain va ainsi percevoir les radiations du soleil se situant dans ce domaine. En revanche, pour tout corps ayant une température inférieure à 800K, le maximum d'émission se situera dans l'infrarouge et sera invisible à l'œil nu.

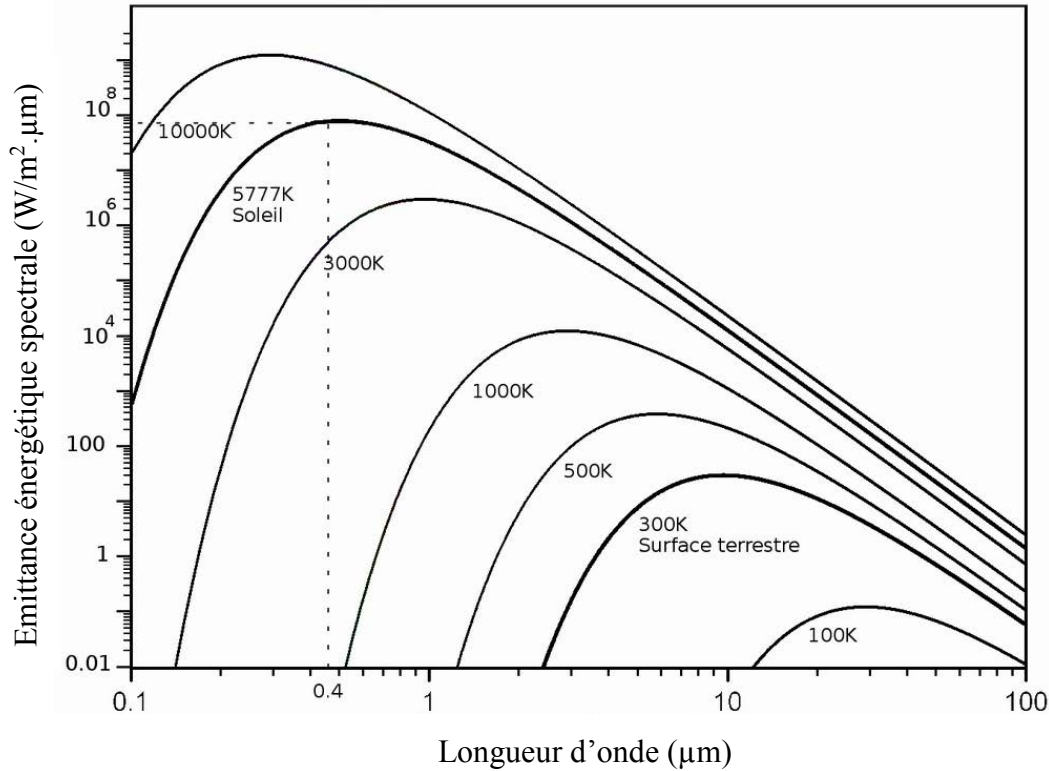


Figure 1.2 : Emission énergétique spectrale d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour 6 températures [2]

L'intégration sur les longueurs d'onde de la loi de Planck permet d'établir la loi de Stefan-Boltzmann suivante :

$$E(T) = \sigma T^4 \quad (1.4)$$

Avec $\sigma = 5,670.10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K}^4)$, elle permet de calculer l'émission (le flux) énergétique émise dans toutes les directions et sur tout le spectre en connaissant simplement la température du corps noir.

1.2.2. Surface réelle

Dans la partie précédente, la notion de corps noir a été détaillée comme une surface ayant un comportement idéal servant de référence en termes d'émission radiative. En effet, le corps noir étant considéré comme un émetteur idéal, il n'y a pas de surface pouvant émettre plus de radiation qu'un corps noir à la même température. Il est ainsi possible de décrire le comportement d'une surface réelle avec l'émissivité du matériau. Cette propriété peut être définie comme étant le rapport entre l'émission d'une surface réelle et l'émission du corps noir à la même température pour une longueur d'onde donnée.

Ainsi, tout objet réel émet continuellement au moins une radiation selon une distribution de longueurs d'ondes qui va dépendre de sa température mais aussi de son émissivité $\varepsilon(\lambda)$.

L'ensemble des radiations reçues par un objet réel est la somme des interactions qui ont lieu à sa surface. Une partie des radiations lumineuses est transmise à travers le milieu, une partie est absorbée, une partie est réfléchie et une autre est diffusée à l'interface entre les deux milieux. L'intensité incidente I_0 arrivant à l'interface du milieu est égale à la somme des intensités transmises (I_T), absorbées (I_A), réfléchies (I_R) et diffusées (I_D) :

$$I_0 = I_T + I_A + I_R + I_D \quad (1.5)$$

Pour la suite, nous considérons la quantité diffusées négligeable devant les autres grandeurs. De plus, la partie du rayonnement absorbée chauffe l'objet jusqu'à obtenir un équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur. Il va donc émettre autant d'énergie qu'il en a absorbée, on a ainsi :

$$I_A = I_E \quad (1.6)$$

$$1 = \frac{I_R}{I_0} + \frac{I_E}{I_0} + \frac{I_T}{I_0} = R + \varepsilon + T \quad (1.7)$$

Avec I_E : Intensité émise, R : facteur de réflexion, ε : facteur d'émission ou émissivité et T : facteur de transmission.

Ces notions d'interaction rendent compte d'une différence fondamentale existant entre une imagerie dans le visible et l'infrarouge thermique. En effet, une observation dans le domaine du visible va être constituée de rayonnements réfléchis issus d'une source à très haute température (soleil, lampe à incandescence...) sur les objets qui nous entourent. L'œil humain va ainsi recueillir les rayonnements directement réfléchis des objets qui vont former une image sur la rétine (membrane photosensible) qui va ensuite être interprétée par le cerveau. Ainsi, les systèmes optiques fonctionnant dans le domaine du visible collectent la lumière réfléchie sur les objets pour être ensuite captée et analysée par notre œil ou un autre système de détection. Pour l'observation dans le domaine de l'infrarouge, ce sont les rayonnements émis par les objets qui seront recueillis, détectés puis retranscrits sur un écran.

Ces deux domaines fournissent donc des informations différentes (rayonnement réfléchi ou rayonnement émis) ce qui va les rendre complémentaires pour l'imagerie multi-spectrale. Dans le visible, une caméra vidéo reconstitue une image en couleurs naturelles à partir de trois images acquises à trois longueurs d'onde (rouge, vert et bleu). Pour l'imagerie multi-spectrale, cette caméra va reconstituer une image à partir de bandes dans le visible mais aussi dans l'infrarouge thermique (3-5 μm ou 8-12 μm) qui vont apporter des informations différentes.

Cette imagerie permet ainsi de fournir à l'utilisateur un grand nombre d'informations sur l'environnement dans lequel il évolue.

1.3. Domaines d'imagerie

Les systèmes optiques sont composés d'optiques d'entrées transparentes dans les différents domaines détaillés précédemment (ultra-violet, visible et infrarouge). L'intérêt d'une optique est dans un premier temps de transmettre dans un domaine d'imagerie spécifique et dans un second temps de protéger le système de détection.

Les applications résultantes de ces systèmes optiques requièrent aussi une bonne transmission dans l'air. C'est pourquoi il est important de sélectionner les bandes spectrales qui ne sont pas perturbées par l'atmosphère. Les particules et les gaz constituant cette atmosphère vont atténuer l'intensité des radiations entrantes par les phénomènes de diffusion et d'absorption. La diffusion engendre donc un changement de direction du rayonnement (les particules en suspension vont absorber et réémettre le rayonnement). Selon la taille des particules, la transmission du rayonnement va être plus ou moins affectée. Pour les grosses particules par rapport à la longueur d'onde, la diffusion est indépendante de la longueur d'onde. Par contre pour les petites particules par rapport à la longueur d'onde, la diffusion de Rayleigh va induire une variation d'intensité du rayonnement proportionnelle à λ^{-4} . Par conséquent, la diffusion est considérée comme négligeable (équation 1.4) pour les longueurs d'onde plus grandes que $2\mu\text{m}$ [3].

Ainsi les particules constituant la fumée ou le brouillard, qui sont petites par rapport aux longueurs d'onde infrarouges, ne vont pas stopper la progression des radiations infrarouges. Ces radiations peuvent donc pénétrer plus loin à travers la fumée et le brouillard que les radiations du visible.

La Figure 1.3 ci-dessous présente la transmission de l'atmosphère en fonction de la longueur d'onde. Une multitude de bandes d'absorptions dues à l'eau, le dioxyde de carbone et les molécules d'oxygène sont indiquées et réduisent la transmission de l'atmosphère à plusieurs fenêtres de transparences exploitables pour l'imagerie. L'ozone, l'oxyde d'azote, le monoxyde de carbone et le méthane absorbent moins dans l'infrarouge.

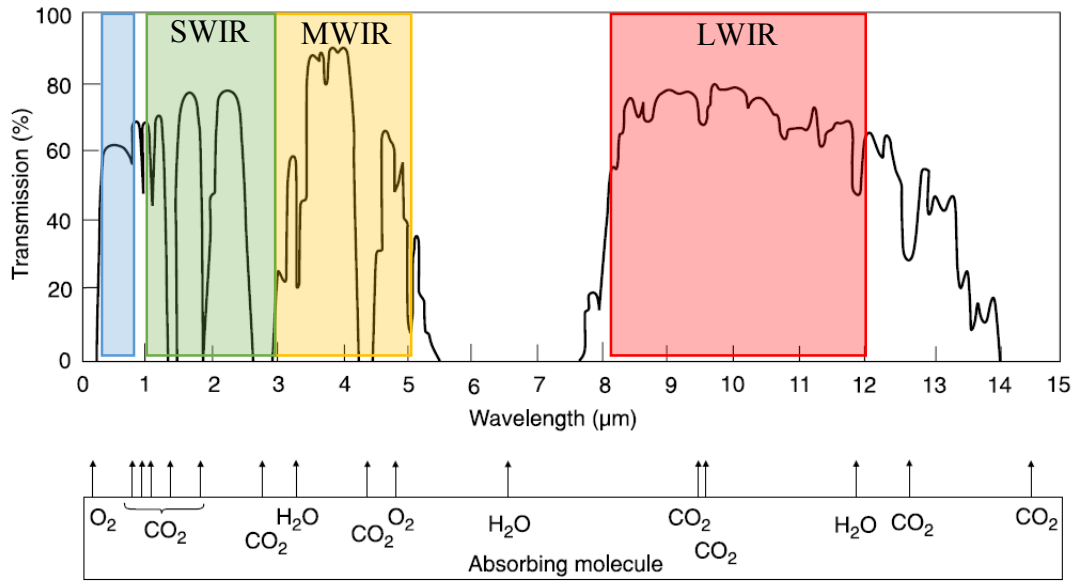


Figure 1.3: Transmission de l'atmosphère avec les différentes bandes d'absorptions. [3]

En tenant compte de cette transmission de l'atmosphère, plusieurs fenêtres sont ainsi exploitables. On peut distinguer typiquement une zone du visible (en bleu sur la figure) et trois autres régions dans l'infrarouge : les bandes SWIR (Short Wavelength InfraRed) entre 1-3μm (en vert), MWIR (Medium Wavelength InfraRed) entre 3-5μm (en jaune) et LWIR (Long Wavelength InfraRed) entre 8-12μm (en rouge).

La bande SWIR offre des propriétés uniques par rapport au domaine du visible et de l'infrarouge thermique (bandes MWIR et LWIR). Comme pour le domaine du visible, les images sont principalement issues de la lumière réfléchie qui va être collectée par le détecteur. Ainsi la plupart des matériaux utilisés pour les optiques et traitements antireflets pour les cameras visibles sont utilisables pour les cameras SWIR. De plus, la diminution de la diffusion de Rayleigh avec l'augmentation de la longueur d'onde permet une meilleure vision à travers le brouillard.

Pour les bandes infrarouges thermiques MWIR et LWIR, la bande 8-12μm est généralement préférée pour l'imagerie thermique de haute performance. En effet, cette bande correspond au maximum d'émission des objets à température ambiante. En plus, ayant intrinsèquement une plus grande longueur d'onde, conduisant à une perte optique par diffusion plus faible, elle possède une meilleure transmission à travers la fumée ou le brouillard. La bande 3-5μm est utilisée pour des objets plus chauds. Ces deux bandes spectrales se différencient l'une de l'autre par leurs contrastes de température et de transmission dans l'atmosphère.

L'obtention d'une optique d'entrée transparente de 0,4μm à 12μm permettrait ainsi une imagerie composée de quatre images pour une vision optimisée en fonction des conditions extérieures et surtout en fonction de l'information prioritaire à obtenir.

2. L'imagerie multi-spectrale

2.1. Du visible à l'infrarouge ... au multi-spectrale

L'imagerie a évolué avec les années, passant de système optique fonctionnant dans le visible à des systèmes fonctionnant dans l'infrarouge. La technologie infrarouge a ainsi ouvert de nouvelles possibilités dans le domaine de l'optique. Elle existe depuis 1925 pour les appareils de spectroscopie infrarouge mais a réellement progressé pendant la seconde guerre mondiale. Le téléguidage a notamment amené le développement de détecteur infrarouge de haute performance. La majorité des financements pour ces recherches a ainsi été fournie pour des besoins militaires, cependant les applications civiles (qui sont aujourd'hui toujours en forte progression) se multiplient depuis une vingtaine d'années. Les applications médicales, industrielles, d'économie d'énergie, de détection de ressources sur terre... prouvent qu'il y a toujours un intérêt grandissant pour cette technologie [3].

La tendance actuelle pour optronique est de diminuer la taille et le poids des systèmes optiques, notamment pour des applications portables. En effet depuis des années aux États-Unis, les applications militaires orientent les recherches scientifiques vers une conception de nouvelles technologies pour réduire la taille, le poids et la consommation énergétique (SWaP : Size Weight and Power) [4]. Grâce à cette volonté, le domaine de l'imagerie thermique connaît une baisse du coût des dispositifs de vision nocturne avec le développement de détecteurs non refroidis. [1], [5]–[7]

Imagerie multi-spectrale

Observer une même scène dans différentes bandes spectrales permet d'obtenir des informations complémentaires. L'imagerie visible présente généralement une grande résolution spatiale avec des couleurs réelles et les équipements associés sont souvent relativement bon marché. L'imagerie dans la bande SWIR nécessite des détecteurs plus coûteux, mais peut cependant utiliser les mêmes matériaux optiques que dans le visible.

Pour cette imagerie, l'onde lumineuse se reflète sur les objets comme dans le domaine visible. La nature de celle-ci va ainsi donner une image avec des contrastes. La Figure 1.4 montre la différence entre une image visible et SWIR par temps de brouillard. Le pont de San Francisco est clairement visible pour l'image en bande SWIR avec un contraste qui permet d'identifier les détails de la structure du pont ou la présence de bateaux sous le pont. Les images dans cette bande sont ainsi assez proches de celles de la bande visible, aux inversions de contraste près. A la différence du visible, les images SWIR ne sont pas en couleur, ainsi les objets sont facilement reconnaissables. C'est un des avantages du domaine SWIR, notamment pour l'identification d'un objet ou d'un individu.



Figure 1.4 : Images du pont de San Francisco dans le domaine visible et SWIR [8]

Un autre avantage de cette imagerie est qu'elle permet d'avoir une vision de nuit avec une très bonne résolution malgré une faible intensité lumineuse. Les détecteurs dans la bande SWIR étant extrêmement sensibles, ils peuvent mesurer la présence d'un seul photon (détecteur quantique). Pour une matrice « plan focal » avec un très grand nombre de pixels, il est ainsi possible d'avoir une image de grande résolution dans des conditions d'intensité lumineuse très faible. En effet, la luminosité en bande SWIR est 10 fois plus intense que celle du visible pour une nuit noire sans lune. [9] Cette bande spectrale permet de se déplacer la nuit avec une vision très précise de l'environnement.

Pour les objets qui nous entourent, la bande SWIR peut aussi révéler certains détails invisibles à l'œil nu. Un exemple est présenté sur la Figure 1.5 avec une pomme sous imagerie visible et SWIR. En ayant une image visible de bonne qualité, les défauts de surface de ce fruit n'apparaissent pas tandis que pour l'image SWIR des taches synonymes de fruits abîmés ou périmés seront révélées. L'utilisation de cette imagerie sur d'anciennes peintures a permis aussi de déceler des sous couches montrant des détails jusqu'ici inconnus.

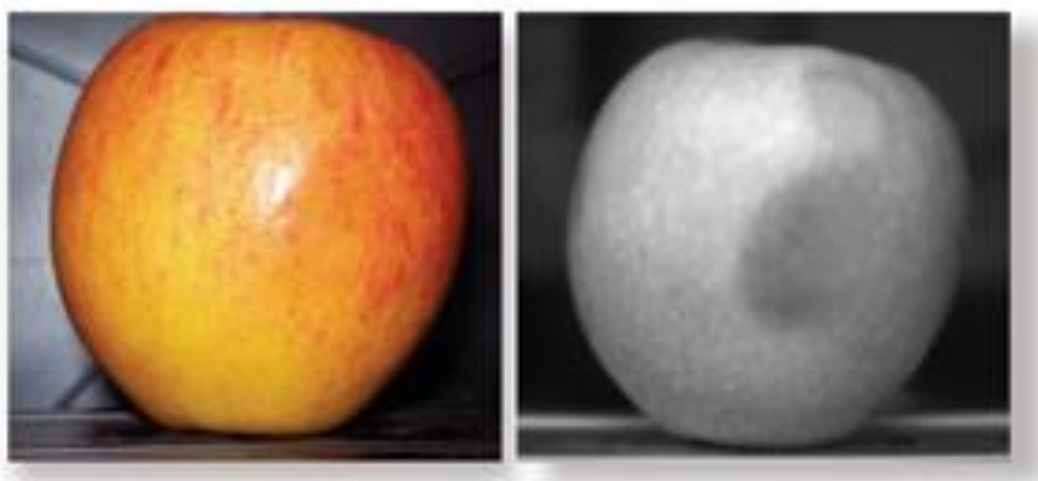


Figure 1.5: Pomme sous imagerie visible (gauche) et SWIR (droite) [10]

Pour compléter l'apport des imageries en bande visible et SWIR, les bandes 3-5 μ m et 8-12 μ m servant pour l'infrarouge thermique permettent de mettre en exergue d'autres

informations sur l'environnement de l'utilisateur. Ces imageries vont pouvoir révéler la présence de cibles chaudes, en effet ces images possèdent de grands contrastes. La Figure 1.6 ci-dessous montre l'ensemble des images dans le domaine visible, SWIR, 3-5 μ m et 8-12 μ m pour une même personne [11]. On remarque qu'entre les deux images de gauche, la résolution est très bonne. Pour les deux images de droite, la signature thermique de la personne est clairement mise en avant. Par contre les détails sont moins nets. Avec ce type d'exemple, on voit que ces images distinctes apportent différentes informations qui sont complémentaires et qui peuvent servir pour un grand nombre d'applications potentielles.



Figure 1.6 : Visage sous imagerie visible, SWIR, 3-5 et 8-12 [11]

Pour réaliser la fusion de ces images, l'industrie de l'optronique est actuellement à la recherche de matériaux transparents à la fois dans le visible et l'infrarouge. Ces matériaux multi-spectraux permettraient d'obtenir une lunette de vision nocturne offrant une vision multi-spectrale (Vis + IR). La majorité des équipements multi-senseurs fonctionnent aujourd'hui avec plusieurs systèmes optiques adaptés à chaque senseur. La Figure 1.7 ci-dessous présente une lunette de vision nocturne à fusion de senseurs mise sur le marché en 2010 par Thales Angénieux.



Figure 1.7: Exemple de lunette de vision nocturne à fusion de senseurs mise sur le marché en 2010 par Thales Angénieux (Intensification Lumière + Infrarouge) [12]

Cet équipement permet de fusionner une voie visible + proche IR intensifiée obtenue pour une image avec intensification de lumière et une image infrarouge en bande LWIR pour

une image thermique. La Figure 1.8 permet de voir l'apport d'une telle technologie pour l'utilisateur. La fusion des deux images sur un même écran apporte dans cet exemple une mise en évidence de cible nettement plus marquée que pour une vision avec intensification de lumière.



Figure 1.8: Différence entre une image avec intensification de lumière (à gauche) et une image avec intensification de lumière fusionnée avec une image infrarouge (à droite) [12]

Les optiques multi-spectrales permettraient ainsi de simplifier considérablement ces équipements qui ne comporteront alors qu'une seule entrée avec un bloc optique multi-spectral. Une réduction de poids, d'encombrement et de coût est ainsi réalisée.

Il existe des matériaux multi-spectraux polycristallins ZnS et ZnSe qui peuvent être envisagés pour la fabrication d'optiques multi-spectrales, même si ces deux matériaux ne couvrent que partiellement ces deux bandes spectrales. Ces matériaux sont fabriqués avec un processus très complexe et sont très onéreux. De plus, ces matériaux polycristallins ne sont pas moulables (mise en forme par pressage à chaud). La recherche d'alternative en matériaux vitreux permettrait une synthèse et une mise en forme plus simple. Il y a aussi un grand intérêt optique puisque l'apport de nouvelles solutions multi-spectrales permettrait de simplifier la conception de système optique en utilisant un nombre de lentilles moindre et des géométries moins compliquées. Pour cela il faut donc des matériaux multi-spectraux avec des caractéristiques optiques (dispersions chromatiques, variation thermique de l'indice de réfraction linéaire (dn/dT) très différentes pour permettre l'élaboration de ces systèmes optiques.

2.2. Le marché de l'imagerie infrarouge

Le marché de l'imagerie thermique évolue avec le développement continu de nouvelles technologies. Réservé aux applications militaires dans un premier temps, elles se diversifient avec la miniaturisation des systèmes et l'optimisation des composants. Ces dernières années, le marché a connu une forte croissance grâce au développement des détecteurs non refroidis [1] [6]; [7]. Cette évolution du marché a ainsi dynamisé la recherche de nouvelles solutions optiques.

Ces raisons expliquent le grand nombre de recherches sur de nouvelles solutions, notamment parmi les verres de chalcogénures, pour des matériaux optiques plus économiques. Au début des années 1950, la recherche sur le verre As_2S_3 a permis le développement de nouvelles optiques transparentes jusqu'à $12\mu\text{m}$ [13]. Des méthodes de préparation pour ce verre ont ensuite été développées pour une production à l'échelle industrielle en 1957 [14]. De nombreuses compositions ont ensuite été élaborées [15]–[17]. L'arrivée de ces verres a permis de réduire les coûts des optiques infrarouges. Avec une matière première moins chère que le germanium pur et la possibilité de mouler ces optiques, les verres de chalcogénures ont révolutionné la fabrication des optiques pour l'imagerie thermique. La fabrication d'objectifs en grande quantité avec des prix bas et de bonnes performances optiques ont permis ce changement durant ces dernières décennies. Les recherches actuelles sont principalement orientées vers l'optimisation des propriétés mécaniques, des procédés de synthèse et la transmission dans l'infrarouge lointain et visible [18]–[20].

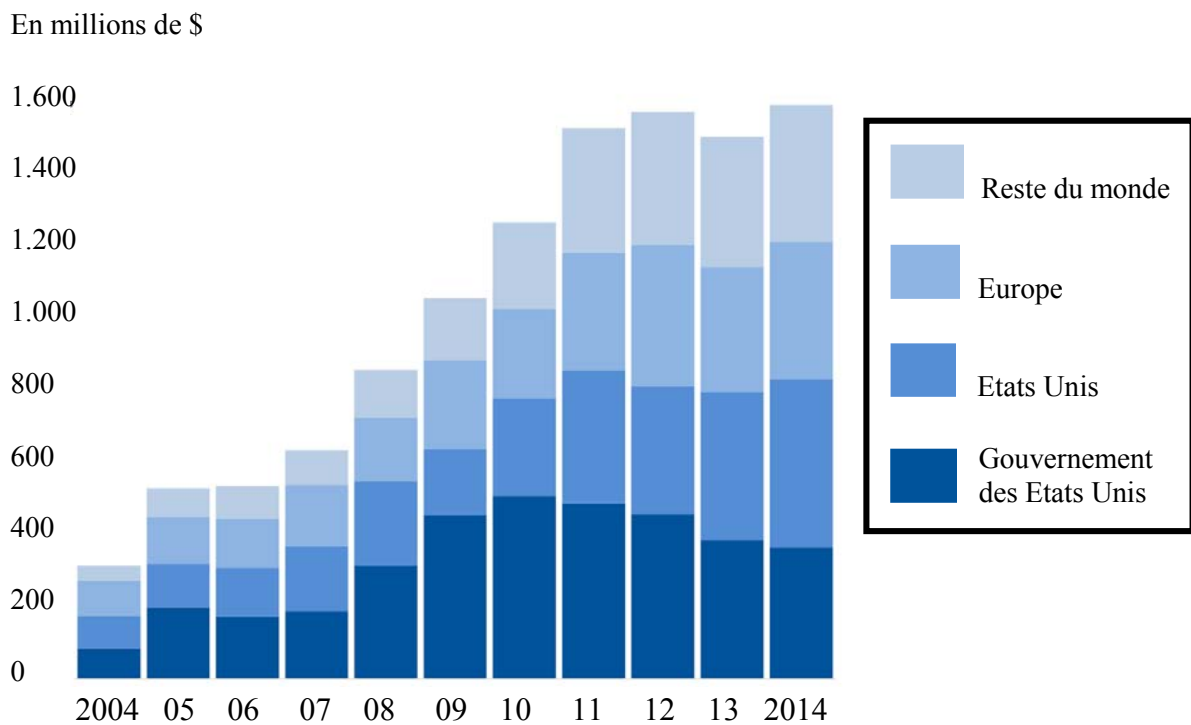


Figure 1.9 : Evolution de revenu pour la société FLIR sur 10 ans [20]

Le marché de l'imagerie thermique est en expansion rapide. En effet, la Figure 1.9 ci-dessus dévoile les chiffres de la croissance des revenus engendrés par les ventes de la société FLIR [21]. Cette société américaine reconnue pour être le premier constructeur mondial de caméras infrarouges dévoile le revenu issu de ses ventes de 2004 à 2014. On remarque que les revenus de cette société ont été en nette croissance pendant ces 10 dernières années. Les applications se multipliant avec la baisse des prix des composants de ces systèmes optiques, ce marché reste donc très prometteur pour les prochaines années.

2.3. Applications potentielles de l'imagerie multi-spectrale

Les applications de l'imagerie thermique sont déjà très nombreuses dans le domaine civil et dans le domaine militaire. L'addition du domaine visible et de la bande SWIR à ces optiques mises en forme à moindre coût permettrait d'élargir ces applications.

2.3.1. Applications civiles

En automobile, des systèmes de conduite de nuit reposant sur l'imagerie thermique LWIR équipent déjà des véhicules haut de gamme pour voitures BMW (cadre bleu de la Figure 1.10). L'ajout d'une voie SWIR permettrait d'améliorer les conditions de conduite par mauvais temps. C'est un domaine spectral utilisé pour détecter les plaques de verglas ou les flaques d'eau car des bandes d'absorption H_2O y sont présentes. Elle permet aussi de mieux lire les indications routières la nuit. De plus la bande SWIR présente, dans certains cas, des transmissions améliorées par rapport au visible par mauvais temps (pluie, brouillards). L'utilisation de ces deux bandes complémentaires présente donc un atout pour la sécurité automobile.



Figure 1.10: En haut, images dans la bande SWIR permettant de détecter la présence de verglas. En bas, l'imagerie thermique permettant de détecter la présence de piétons déjà présente dans les voitures BMW

Dans l'environnement, l'utilisation de la fusion des bandes SWIR et LWIR est également classique en minéralogie, des programmes spatiaux du CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) tels que Prisma (observation de la terre) ou Sentinel 5 (climatologie, météorologie) déploient ainsi des bandes spectrales élargies (par exemple, le satellite Sentinel 5 exploite la bande SWIR étendue jusqu'à $2,5\mu m$).

Dans le domaine médical, la thermographie permet la cartographie d'inflammations locales, de détecter les fièvres ou d'intervenir dans le diagnostic ou les traitements des brûlures, tandis que la bande SWIR peut être employée lors de la détection de cancers associée avec de la fluorescence ou pour le diagnostic des ulcères.

Dans le domaine de contrôle qualité, les bandes 8-12 μm (repérage des problèmes d'isolation thermique), mais aussi SWIR sont utilisées (par exemple pour détecter des défauts des plaques silicium des panneaux photovoltaïques par électroluminescence). Cette bande intervient aussi dans l'agro-alimentaire (identification de traces de plastiques ou de bois dans les fruits et légumes).

2.3.2. Applications militaires

Pour les applications militaires, il est plus facile de se déplacer dans le noir avec une imagerie en bande visible + proche IR intensifiée en additionnant une imagerie thermique (en bande MWIR ou LWIR), il est possible de dé-camoufler les cibles chaudes sur le champ de bataille. Ces deux bandes spectrales se révèlent ainsi complémentaires pour les activités militaires. La Figure 1.8 précédente, met en évidence la nécessité d'utiliser deux optiques adaptées à chaque détecteur pour une lunette de vision nocturne. Pour les applications aéroportées, lunettes de vision nocturne portables ou intégrées aux casques, il existe donc un fort intérêt pour le développement de système compact avec une seule optique d'entrée multi-spectrale.

3. Les matériaux pour l'optique

Il existe un grand nombre de matériaux utilisés pour la fabrication d'optique visible, des matériaux monocristallins, polycristallins ou amorphes. Le domaine de transparence des matériaux va ensuite varier en fonction de leurs compositions.

Pour obtenir un matériau ayant des propriétés intéressantes pour les applications d'optique, plusieurs critères doivent être pris en considération :

- Une grande fenêtre de transmission du matériau avec des coefficients d'absorptions et de diffusions les plus faibles possibles. Ce matériau doit par conséquent être homogène et purifié. Pour le domaine infrarouge, il faut notamment éviter la présence d'éléments légers absorbants (oxygène, hydrogène ou carbone).
- Pour avoir une image thermique résolue, une correction de l'aberration chromatique est nécessaire. Plusieurs matériaux avec différents indices de réfraction et de dispersion permettront d'optimiser les combinaisons de lentilles pour corriger ces aberrations.

- Il faut aussi un matériau avec de bonnes propriétés mécaniques et une durabilité chimique dans l'air ou dans l'eau suffisante pour l'application souhaitée.

Pour l'imagerie infrarouge, il existe plusieurs matériaux avec des caractéristiques différentes, les plus utilisés dans l'industrie sont le germanium, le silicium, le saphir, les fluorures de calcium et magnésium, le sulfure de zinc, le sélénure de zinc, les halogénures d'alcalins, les verres d'oxydes et les verres de chalcogénures.

Propriétés optiques et mécaniques des matériaux

Il existe un nombre moins élevé de matériaux utilisés pour l'optique infrarouge comparé à la multitude de solutions existantes dans le domaine du visible. Ils sont présentés ci-dessous sous forme de liste non exhaustive [22]. Leurs principaux intérêts et inconvénients sont détaillés ainsi que leurs propriétés optiques et mécaniques dans les tableaux 1.2 et 1.3 ci-dessous.

La Figure 1.11 présente les fenêtres de transmission d'un certain nombre d'entre eux. Les matériaux multi-spectraux, transparents dans le visible et les trois bandes infrarouges SWIR, MWIR et LWIR, recherchés pour ces travaux de thèse sont rares. En effet, le ZnSe et le ZnS sont les deux seules options réellement exploitables industriellement pour des applications en milieu extérieur.

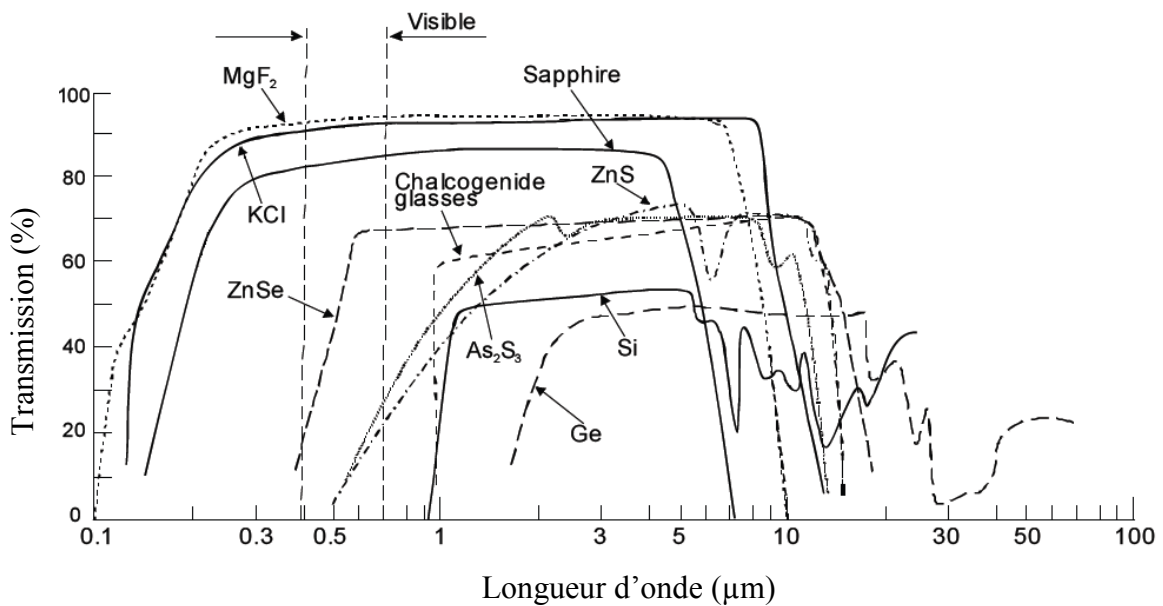


Figure 1.11: Gamme de transmission des matériaux infrarouges [23]

Le germanium :

Le matériau de référence utilisé dans l'imagerie infrarouge est le germanium monocristallin bien qu'il soit un élément rare dans la nature [24], [25]. Il possède un domaine de transmission étendu dans l'infrarouge. Il est très utilisé pour l'imagerie en bandes MWIR 3-5 μm et surtout en bande LWIR 8-12 μm . D'apparence métallique et de couleur argentée, il

possède un indice de réfraction très élevé qui permet l'élaboration d'optique de haute résolution en utilisant un faible nombre de lentilles. De plus, sa faible dispersion en bande LWIR 8-12 lui confère des propriétés uniques pour la correction d'aberration chromatique.

Ce matériau cristallisé n'est pas hygroscopique ou toxique. Sa grande dureté permet d'obtenir un matériau robuste mais fragile et difficile à usiner contrairement à son polissage qui est simple à réaliser. Son élaboration et sa mise en forme par usinage au diamant mono point sont extrêmement coûteuses. Pour éviter de grandes pertes (environ 50% de la transmission) engendrées par la réflexion, il est nécessaire d'élaborer un traitement antireflet dans le cadre d'une utilisation optique [3].

Le désavantage de ce matériau est sa forte dépendance de l'indice de réfraction à la température qui peut ainsi poser des problèmes pour l'imagerie en induisant un changement du plan de focalisation en fonction de la température. Ce matériau doit être accompagné par d'autres substrats et des profils diffractifs pour corriger à la fois les dérives thermiques et le chromatisme. En dépit de son coût matière élevé et de son incompatibilité avec une mise en forme par moulage, ses propriétés optiques exceptionnelles font du germanium un matériau très utilisé pour les optiques infrarouges [26].

Le silicium :

Le silicium est aussi utilisé comme optique infrarouge pour ses bonnes propriétés optiques. Sa faible dispersion en bande MWIR 3-5 et sa faible densité en font un matériau très intéressant pour les applications optiques légères dans cette bande. Le prix de ce matériau est nettement moins élevé que le Germanium, ZnS ou ZnSe. Par contre, comme le germanium, il possède une variation non négligeable de son indice de réfraction en fonction de la température et sa mise en forme par tournage en pointe diamant est difficile en raison de sa grande dureté. Il est uniquement utilisé pour sa bande 3-5 μm puisqu'il n'est pas suffisamment transparent en bande 8-12 μm [22].

Le saphir :

Le saphir ou oxyde d'aluminium est un matériau cristallin avec une transmission étendue de l'ultraviolet à l'infrarouge. Il est donc idéal pour des applications en bande visible, SWIR et MWIR. Sa température de fusion très élevée (environ 2000°C) et sa très grande dureté rendent sa synthèse et sa mise en forme difficiles, longues et coûteuses. Ce matériau possède un changement d'indice en fonction de la température faible comparé aux autres matériaux infrarouges (Tableau 1.2).

Les fluorures de magnésium :

Le fluorure de magnésium est un matériau transparent de l'ultraviolet à la bande MWIR 3-5 μm dans l'infrarouge. Ce matériau est fabriqué par croissance cristalline ou par hot pressing, il peut être ensuite usiné et poli sous diverses surfaces optiques. Très résistant aux chocs thermiques et ne réagissant pas avec l'eau, il est très utilisé en tant que dôme pour les missiles militaires [27].

Le sulfure et le sélénure de zinc (ZnS et ZnSe) :

Le sulfure de zinc (ZnS) est un matériau transparent dans l'infrarouge en bandes MWIR et LWIR. Sa version multi-spectrale permet d'avoir une transmission étendue dans le visible. Cette version multi-spectrale est obtenue avec une étape de synthèse supplémentaire, une pression isostatique du matériau permet d'avoir une structure monophasée cubique stable (sphalérite) qui est transparente de 0,4 à 12 μ m [28]. Le sélénure de zinc possède une transmission de 0,55 à 20 μ m. De couleur rouge, il est ainsi partiellement transparent dans le visible et couvre les bandes SWIR, MWIR et LWIR en intégralité. Il est ainsi un matériau intéressant pour l'imagerie large bande.

Ces deux matériaux cristallins onéreux sont fabriqués par CVD (Chemical Vapor Deposition) qui est un procédé long et complexe qui nécessite l'utilisation de gaz extrêmement toxiques (H_2S et surtout H_2Se). De plus, ce sont des matériaux polycristallins qui ne sont par conséquent pas moulables. Pour toutes ces raisons, des études se sont récemment portées sur la fabrication de céramiques transparentes en ZnS et en ZnSe par frittage de poudres nanométriques. De bons résultats ont été obtenus avec ces procédés [29], [30].

Les halogénures d'alcalins :

Les halogénures d'alcalins possèdent des transmissions exceptionnelles pour l'optique infrarouge avec notamment une transmission très étendue. Par exemple, le chlorure de potassium KCl est transparent de 0,2 μ m à 18 μ m, soit dans l'UV, le visible et les trois fenêtres infrarouges SWIR, MWIR et LWIR. Cependant, leurs propriétés mécaniques sont faibles et ils sont extrêmement sensibles à l'humidité. Ces deux caractéristiques les rendent difficilement utilisable pour la plupart des applications industrielles. Ils (notamment le KBr) peuvent être utilisés à l'intérieur d'un équipement ou dans l'espace.

Les verres d'oxydes :

Il existe un certain nombre d'optiques transparentes dans le visible et utilisable dans l'infrarouge. La plupart des verres d'oxydes possèdent une transparence du visible jusque 2,5 μ m dans l'infrarouge pour la silice. Ces verres peuvent donc être utilisés pour des applications nécessitant simplement une transmission visible + SWIR.

Les verres d'oxyde de métaux lourds ont été activement développés pour étendre la transmission du visible jusqu'à la bande MWIR. Ces verres sont à base de GeO_2 [31], [32] ou plus récemment de TeO_2 [33], [34]. Les premiers sont intéressants comme matériaux pour des fenêtres transparentes dans un grand domaine spectral en raison de leur très bonne propriété thermo-mécanique (dureté relativement élevée, faible dilatation thermique etc.) Les verres à base de TeO_2 sont surtout étudiés, comme la fabrication de fibres optiques infrarouges, pour des applications actives (conversion de longueurs d'onde).

Les verres de chalcogénures :

Depuis quelques dizaines d'années, il existe des alternatives au germanium avec l'arrivée des verres à base de chalcogénures [17]. Ces matériaux vitreux, transparents sur les mêmes gammes spectrales, ont permis d'obtenir des alternatives moins onéreuses. Deux raisons à cette baisse de coût, le prix de la matière première moins élevé et leur moulage sous formes compliquées par une étape de pressage à chaud. Ces verres ont enrichi de façon significative l'offre d'optiques infrarouges. Ces verres à base de soufre, sélénium ou tellure sont utilisés pour leur grande transparence dans l'infrarouge. Ils ont un indice de réfraction élevé ($2 \leq n \leq 4$), une faible énergie de phonon et des propriétés viscoplastique permettant une mise en forme par moulage [17]; [35]. Ces verres ont des propriétés mécaniques moins favorables que les verres d'oxyde, mais la synthèse de vitrocéramiques réalisées dans plusieurs systèmes permet d'atténuer cette contrainte [36]; [19]; [37]. Par contre parmi tous ces verres, aucun ne présente une transmission suffisante pour une application visible.

Tableau 1.2 : Propriétés optiques des matériaux [26]; [38]; [39]; [40]

Matériau	Domaine de transmission (μm)	Indice de réfraction à $2\mu\text{m}$	dn/dT (10^{-6} K^{-1}) à $2\mu\text{m}$	Dispersion chromatique		Bandgap (eV)
				3-5	8-12	
Ge	2-14	4,0	590	103	1250	0,67
Si	1,2-7,0	3,44	150	243	/	1,1
Saphir(Al_2O_3)	0,3-5	1,73	20	8	/	9,9
MgF_2	0,2-8	1,37	8	13	/	10,8
KCl	0,2-18	1,47	-35	147	30	8,5
KBr	0,2-22	1,53	-40	243	61	7,6
ZnS	3-12	2,26	45	/	/	3,9
ZnS "cleartran"	0,4-12	2,26	54	113	23	3,9
ZnSe	0,55-20	2,44	70	177	130	2,7
Silice (SiO_2)	0,2-3,5	1,43	10	/	/	7,8
As_2S_3	0,6-11	2,42	20	159	47	2,3
$\text{GASIR}^{\text{®}}$	0,8-16	2,53	55	196	119	/

Tableau 1.3 : Propriétés mécaniques des matériaux [26]; [38]; [39]; [40]

Matériau	Module d'young (GPa)	Solubilité (g/100g H ₂ O)	Tg (°K)	Densité
Ge	77	0	/	5,35
Si	131	0	/	2,33
Saphir(Al ₂ O ₃)	344	0	/	3,98
MgF ₂	114	0	/	3,18
KCl	30	34,7 (293K)	/	1,98
KBr	27	53,5 (273K)	/	2,75
ZnS	66	0	/	4,1
ZnS "cleartran"	88	0	/	4,09
ZnSe	70	0,001 (298K)	/	5,27
Silice (SiO ₂)	73	0	1273	2,20
As ₂ S ₃	16	0	470	3,43
GASIR [®]	18	0	565	4,4

4. Conclusion

Ce premier chapitre introduit un certain nombre de notions fondamentales, d'applications potentielles ainsi que l'ensemble des matériaux disponibles aujourd'hui dans le domaine de l'optique visible et infrarouge. Cependant, parmi tous ces matériaux, on peut constater qu'il manque de matériaux multi-spectraux couvrant l'ensemble des domaines du visible, du SWIR et de l'infrarouge thermique à 8-12µm. Le chapitre suivant va se concentrer sur l'étude des matériaux vitreux avec la présentation des différentes familles de verre. Un intérêt plus particulier pour les verres chalcogénures avec un ajout d'halogénure d'alcalin va permettre d'obtenir des verres avec de bonnes propriétés optiques et notamment une large transparence.

Bibliographie :

- [1] A. Rogalski, "Infrared detectors: an overview," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 43, no. 3, pp. 187–210, 2002.
- [2] Incropera, Dewitt, Bergman, and Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Sixth. Wiley, 2006.
- [3] A. Rogalski and K. Chrzanowski, "Infrared Devices And Techniques (Revision)," *Metrol. Meas. Syst.*, vol. 21, no. 4, Jan. 2014.
- [4] J. Huddleston, A. Symmons, and P. Ray, "Comparison of thermal effects on LWIR optical designs utilizing different infrared optical materials," *Proc. SPIE*, vol. 9070, 2014.
- [5] J. O. Dimmock, "Infrared detectors and applications," *J. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 255–309, May 1972.
- [6] A. Rogalski, "Infrared detectors for the future," *Acta Phys. Pol.-Ser. Gen. Phys.*, vol. 116, no. 3, p. 389, 2009.
- [7] A. Rogalski, "Recent progress in infrared detector technologies," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 54, no. 3, pp. 136–154, May 2011.
- [8] *Pont de San Francisco* - <http://spinoff.nasa.gov/> .
- [9] M. L. Vatsia, K. Stich, and D. Dunlap, "Night-sky radiance from 400nm to 2000nm," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 59, no. 4, 1969.
- [10] *SWIR image of an apple* <http://www.photonics.com/> .
- [11] M. K. Bhowmik, A. N. Sarma, A. Saha, D. Bhattacharjee, D. K. Basu, G. Majumder, K. Saha, M. Nasipuri, and S. Majumder, *Thermal Infrared Face Recognition-A Biometric Identification Technique for Robust Security System*. INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [12] "MINIE-DIR Connected Fused Sensors Night Vision Goggle," www.thalesgroup.com .
- [13] R. Frerichs, "New optical glasses with good transparency in the infrared," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 43, pp. 1153–1157, 1953.
- [14] F. Glaze, D. Blackburn, J. Osmalov, D. Hubbard, and M. Black, "Properties of Arsenic Sulfide Glass," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 59, no. 2, 1957.
- [15] A. B. Seddon, "Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications," *J. Non-Cryst. Solids*, no. 184, pp. 44–50, 1995.

- [16] D. W. Hewak, D. Brady, R. J. Curry, G. Elliott, C. C. Huang, M. Hughes, K. Knight, A. Mairaj, M. N. Petrovich, R. E. Simpson, and others undefined, "Chalcogenide glasses for photonics device applications," *GS Murugan EdResearch Signpost Kerala India 2010 Chap*, vol. 2, 2010.
- [17] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H. Ma, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M. R. Riley, and J. H. Simmons, "Recent advances in chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 345–346, pp. 276–283, Oct. 2004.
- [18] M. Hubert, G. Delaizir, J. Monnier, C. Godart, H.-L. Ma, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range," *Opt. Express*, vol. 19, no. 23, pp. 23513–23522, 2011.
- [19] M. Rozé, L. Calvez, M. Hubert, P. Toupin, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, and X.-H. Zhang, "Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications: Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications," *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 129–136, Jun. 2011.
- [20] G. Wang, Q. Nie, X. Wang, S. Dai, T. Xu, X. Shen, and X. Zhang, "Research on the novel GeSe₂-In₂Se₃-KBr chalcoholide optic glasses," *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 9, pp. 1141–1144, Sep. 2010.
- [21] "FLIR Système overview." 2015.
- [22] D. C. Harris, *Materials for infrared windows and domes*. Bellingham : SPIE Optical Engineering Press, 1999.
- [23] M. E. Couture, "Challenges in IR optics," *Proc. SPIE*, vol. 4369, pp. 649–661, 2001.
- [24] D. E. Guberman, *2007 Minerals Yearbook - U.S. Geological Survey - Germanium*. 2007.
- [25] R. R. Moskalyk, "Review of germanium processing worldwide," *Miner. Eng.*, vol. 17, no. 3, pp. 393–402, Mar. 2004.
- [26] P. Klocek, *Handbook of infrared optical materials*. Dekker, 1991.
- [27] J. Lucas, F. Smektala, and J.-L. Adam, "Fluorine in optics," *J. Fluor. Chem.*, vol. 114, pp. 113–118, 2002.
- [28] A. F. Shchurov, V. A. Perevoshchikov, T. A. Gracheva, N. D. Malygin, D. N. Shevarenkov, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, and E. V. Yashina, "Structure and mechanical properties of polycrystalline zinc sulfide," *Inorg. Mater.*, vol. 40, no. 2, pp. 96–101, 2004.

- [29] G. Zhou, L. Calvez, G. Delaizir, X. Zhang, and J. Rocherullé, "Comparative study of ZnSe powders synthesized by two different methods and sintered by Hot-Pressing," *Optoelectron. Adv. Mater.-RAPID Commun.*, vol. 8, no. 5–6, pp. 436–441, 2014.
- [30] C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conanec, C. Roucau, M. Dollé, P. Rozier, V. Bouquet, and X. H. Zhang, "A comparative study of ZnS powders sintering by Hot Uniaxial Pressing (HUP) and Spark Plasma Sintering (SPS)," *Opt. Mater.*, vol. 33, no. 5, pp. 706–712, Mar. 2011.
- [31] K. Kobayashi, "Development of infrared transmitting glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 316, pp. 403–406, 2003.
- [32] S. S. Bayya, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, and J. A. Wojcik, "Infrared Transparent Germanate Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 12, pp. 3114–3116, 2002.
- [33] R. S. Kundu, S. Dhankhar, R. Punia, K. Nanda, and N. Kishore, "Bismuth modified physical, structural and optical properties of mid-IR transparent zinc boro-tellurite glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 587, pp. 66–73, Feb. 2014.
- [34] E. P. Golis, M. Reben, J. Wasylak, and J. Filipecki, "Investigations of tellurite glasses for optoelectronics devices," *Opt. Appl.*, vol. 38, no. 1, p. 163, 2008.
- [35] X. H. Zhang, Y. Guimond, and Y. Bellec, "Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 326–327, pp. 519–523, Oct. 2003.
- [36] X. Zhang, M. . Hongli, and J. Lucas, "A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 337, no. 2, pp. 130–135, Jul. 2004.
- [37] L. Calvez, M. Rozé, Y. Ledemi, H.-L. Ma, J. Lucas, M. Allix, G. Matzen, and X.-H. Zhang, "Controlled crystallization in Ge-(Sb/Ga)-(S/Se)-MX glasses for infrared applications," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 10, no. 116, pp. 1079–1082, 2008.
- [38] J.-L. Adam and X.-H. Zhang, *Chalcogenide glasses - preparation, properties and applications*. Woodhead publishing, 2014.
- [39] M. J. Weber, *Handbook of optical materials*. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [40] V. F. Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*. 1996.

Chapitre 2

Etude des systèmes

$\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ et $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$

Sommaire

1.	Introduction	31
2.	L'état vitreux	31
2.1.	Phénomène de transition vitreuse	31
2.2.	Les grandes familles de verres	32
3.	Propriétés optiques	33
3.1.	Absorption électronique	33
3.2.	Absorption multi-phonon	34
3.3.	Pertes par réflexion et par diffusion	35
3.4.	Absorption extrinsèque	36
4.	Synthèse des verres	36
4.1.	Choix des réactifs	36
4.2.	Purification du soufre	37
4.3.	Synthèse d'un verre	37
5.	Caractérisation des verres	40
5.1.	Masse volumique	40
5.2.	Caractérisation thermique des verres	40
5.3.	Coefficient de dilatation	41
5.4.	Analyse de composition par spectrométrie EDS	41
6.	Les verres de chalcogénures	42
7.	Les systèmes vitreux	43
7.1.	Système Ge-Ga-S et Ge-Ga-Se	43
7.2.	Les verres de chalco-halogénures	44
7.3.	Le système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ avec ajout d'halogénure	44
8.	Le système $\text{GeSe}_2 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{CsI}$	46
8.1.	Domaine vitreux et propriétés thermiques	46
8.2.	Transmissions des verres	49
9.	Etude du système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsCl}$	51
9.1.	Domaine vitreux et propriétés thermiques	51
9.2.	Coefficient de dilatation	55
10.	Conclusion	55

1. Introduction

Il existe plusieurs types de matériaux qui peuvent être utilisés dans le domaine de l'optique, les matériaux monocristallins, polycristallins et vitreux. Les monocristaux permettent d'avoir de bonnes propriétés optiques mais sont difficiles à synthétiser. Pour les matériaux polycristallins, les procédés de fabrication sont bien plus simples cependant le nombre d'interface à l'intérieur de ces matériaux va engendrer une grande diffusion du rayonnement incident, ce qui les rend moins intéressants optiquement que les monocristaux. Pour finir, les matériaux à l'état vitreux regroupent une synthèse simple et de très bonnes propriétés optiques. Le procédé simple de fabrication d'optique vitreuse et la possibilité d'ajuster les compositions permettent en effet d'obtenir un large panel de solutions optiques. Dans ce chapitre, nous allons poser les bases de ces nouveaux matériaux vitreux transparents du visible jusqu'à l'infrarouge thermique (8-12 μm). Une présentation générale de l'état vitreux, une description des propriétés optiques du verre, les techniques de synthèse d'un verre de chalcogénure et la description des systèmes vitreux utilisés pour cette thèse seront développées dans ce chapitre.

2. L'état vitreux

Les composés chimiques se présentent sous divers états en fonction de la pression et la température. Selon ces conditions, les trois états de la matière habituellement rencontrés sont l'état gazeux, liquide ou solide. L'état gazeux est composé de molécules distantes les unes des autres et animées d'un mouvement aléatoire désordonné. Cet état est ainsi désordonné et non condensé. Dans l'état liquide, les molécules sont plus proches. L'arrangement atomique est désordonné à longue distance mais peut présenter un ordre à courte distance (premiers voisins). Cet état est donc condensé avec la faculté de s'écouler. Pour le cristal, un arrangement périodique des atomes va traduire un type de structure. Les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre déterminée. C'est un état condensé et ordonné qui correspond à l'état solide.

L'état vitreux se situe entre ces différents états, il s'apparente à la fois à un solide de par sa très grande viscosité mais aussi à un liquide par le fait qu'il soit amorphe, on assimile cet état à un liquide figé. Comme les liquides, les verres possèdent donc une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance. Seul subsiste un ordre à courte distance qui traduit l'arrangement mutuel des voisins atomiques proches d'un atome donné. Ce matériau hors équilibre peut être mis en forme facilement, en effet si on le chauffe au-dessus d'une certaine température appelée température de transition vitreuse, sa viscosité diminue considérablement lui conférant des propriétés thermoplastiques uniques. A l'état de liquide surfondu, cette baisse de viscosité permet entre autres de mouler le verre, de l'étirer, tout en conservant ses propriétés optiques.

2.1. Phénomène de transition vitreuse

Le phénomène de transition vitreuse est une transition d'ordre cinétique, un changement continu de la structure et des propriétés d'un matériau qui a lieu pendant un refroidissement rapide à l'état liquide. Au-dessus du domaine de transition vitreuse, nous avons un liquide

métastable, en dessous un verre. La vitesse de ce refroidissement doit être suffisamment rapide afin d'éviter la cristallisation du matériau. Contrairement à la transition vitreuse, la cristallisation ou la fusion d'un composé sont des transitions de phase qui impliquent un changement discontinu de la structure et des propriétés du matériau.

La Figure 2.1 présente la variation du volume molaire du verre en fonction de la température du matériau. En partant d'un liquide, deux phénomènes peuvent se produire. Soit le liquide cristallise, il y a une brusque variation du volume molaire V_M qui est caractéristique d'une transition de phase. Soit la cristallisation est évitée lorsque le liquide passe à l'état surfondu, cet état métastable va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. La transition vitreuse est un phénomène d'ordre cinétique correspondant au gel des atomes dans une configuration donnée. La température de transition vitreuse (T_g) est définie comme l'intersection entre les courbes extrapolées du verre et du liquide.

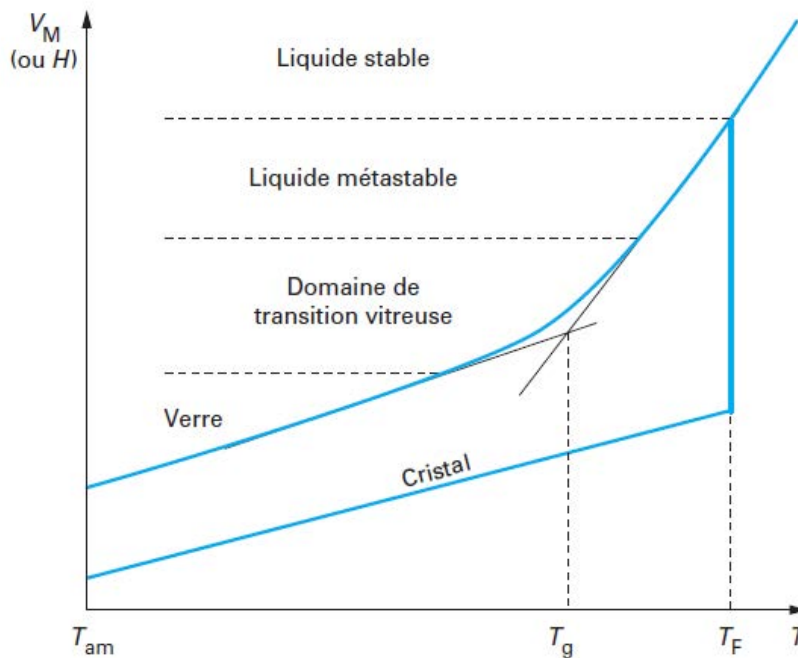


Figure 2.1 : phénomène de transition vitreuse [1]

2.2. Les grandes familles de verres

Les matériaux vitreux sont divisés en plusieurs grandes familles selon leurs compositions qui vont intrinsèquement engendrer des propriétés optiques et mécaniques différentes. Les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures sont les trois grandes familles de verres optiques. La Figure 2.2 ci-dessous présente les différentes fenêtres de transparence des verres. En effet, les fenêtres optiques des différentes familles de verres varient en fonction de leurs compositions.

Les verres d'oxydes représentent la plus grande famille de verres industriels. En effet, elle regroupe principalement les verres de silice, les verres sodocalcique, les borates et les phosphates. Le verre de silice étant le formateur de verre par excellence, son réseau vitreux

tridimensionnel désordonné est constitué de tétraèdres (SiO_4) reliés par leurs sommets. La composition du verre de silice va délimiter sa fenêtre de transparence, le rendant transparent dans tout le domaine visible jusqu'au domaine proche infrarouge à $4\mu\text{m}$. Une autre famille regroupe les verres d'halogénures (fluorures et chlorures) qui sont eux aussi transparents dans visible mais possède une plus grande transparence dans l'infrarouge typiquement jusqu'à $7\mu\text{m}$. Les verres de chalcogénures (sulfures, sélénures et tellures) représentent la troisième famille de verres, ceux-ci possèdent une transparence faible dans le visible cependant, leur transparence dans l'infrarouge peut s'étendre jusque $20\mu\text{m}$.

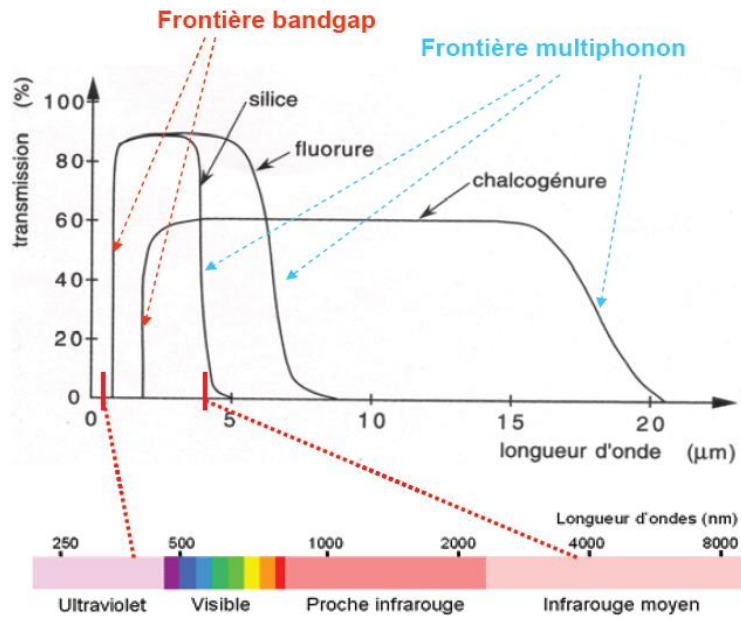


Figure 2.2 : Spectres de transmission des 3 principales familles de verres : oxydes, halogénures et chalcogénures [2]

3. Propriétés optiques

La fenêtre de transmission optique des verres de chalcogénures est limitée par deux phénomènes physiques intrinsèques aux matériaux. L'absorption électronique et l'absorption multi-phonon vont limiter la transmission respectivement aux courtes et hautes longueurs d'onde. Entre ces deux phénomènes, le seuil de transmission va aussi être limité par le phénomène de diffusion Rayleigh et les pertes par réflexion aux interfaces.

3.1. Absorption électronique

L'absorption électronique fait intervenir la notion de band-gap du matériau. Cet intervalle ou bande interdite représente la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction des matériaux. Les photons incidents ayant une énergie supérieure à ce band-gap vont être absorbés par le matériau. Cette absorption va ainsi limiter la transmission

aux courtes longueurs d'ondes. Cet écart est quantifiable énergétiquement, la conversion entre la longueur d'onde de bandgap et son énergie est définie par la relation :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1,24}{\lambda_g} \quad (2.1)$$

Avec E_g : bandgap en eV

h : constante de Planck ($6,58211899 \cdot 10^{-16}$ eV.s)

c : vitesse de la lumière ($300 \cdot 10^9$ $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

λ_g : longueur d'onde en μm

Pour mesurer une valeur de band-gap sur les verres de chalcogénures, la loi de Beer-Lambert suivante sera appliquée :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2.2)$$

Soit

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.3)$$

Avec α : coefficient linéaire d'absorption (cm^{-1})

I : intensité transmise par le verre à une longueur d'onde donnée

I_0 : intensité incidente

x : épaisseur de l'échantillon

Par convention, l'estimation de la longueur d'onde de coupure des matériaux peut être faite à partir de cette formule pour une valeur du coefficient linéaire d'absorption de 10 cm^{-1} [3].

3.2. Absorption multi-phonon

L'absorption multi-phonon représente la limite de transparence des verres aux grandes longueurs d'onde. Cette coupure est liée aux vibrations du réseau vitreux. L'interaction entre la lumière et les liaisons chimiques constitutantes du verre ainsi que ses harmoniques sont à l'origine de ce phénomène. L'énergie du photon incident dépend de la constante de Planck et de la fréquence du rayonnement électromagnétique. Cependant, selon un modèle d'oscillateur simplifié à deux atomes de masse m_1 et m_2 , l'énergie de phonon va dépendre de la masse réduite μ et de la constante de force k des liaisons constituant le verre selon l'équation suivante :

$$E = h\nu \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.4)$$

A partir de cette relation, la transparence d'un matériau pourra être repoussée vers les grandes longueurs d'ondes si son réseau vitreux est composé de liaisons avec de faibles valeurs de k et d'atomes lourds. Comme on peut le voir sur la Figure 2.3 ci-dessous, la coupure multi-

phonon sera de $5\mu\text{m}$ pour un verre de silice pure, pour un fluorure de $8\mu\text{m}$ pour un fluorure, de $11\mu\text{m}$ pour un sulfure, de $18\mu\text{m}$ pour un sélénure et de $24\mu\text{m}$ pour un tellure.

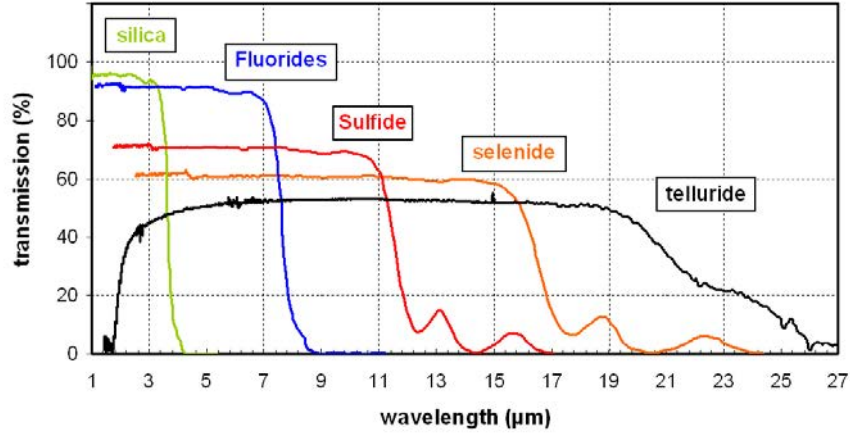


Figure 2.3 : Evolution de la coupure multi-phonon en fonction des familles de verres

3.3. Pertes par réflexion et par diffusion

Les pertes par réflexion sont directement liées aux différentes interfaces que peut rencontrer la lumière incidente. Pour une interface plane (verre/air) éclairée en incidence normale (où l'absorption est négligeable), le facteur de réflexion en intensité est donné par la relation suivante [4] :

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (2.5)$$

Compte tenu de notre hypothèse pour cet interface air/verre, la transmission sera égale à $T = 1 - R$. Toutefois, pour la mesure (Figure 2.3) si l'on considère la zone non absorbante avec deux interfaces séparées par le verre (air/verre et verre/air) l'intensité transmise qui ne tient compte que des facteurs de réflexion est donnée par la relation :

$$I_t = \frac{(1 - R)}{(1 + R)} \quad (2.6)$$

Sur la Figure 2.3 précédente, le maximum d'intensité transmise des différentes familles de verre va ainsi évoluer. Pour des familles possédant des indices faibles tels que les verres de silicate ($n=1,5$) la transmission sera de l'ordre de 92% tandis que pour les tellurures ($n=3,5$), la transmission va être abaissée à 53%.

Aux courtes longueurs d'onde, l'autre perte optique du rayonnement incident va être induite par le phénomène de diffusion Rayleigh [5]. En effet, les fluctuations de densité du verre au niveau atomique vont diffuser la lumière dans toutes les directions. Cette diffusion résulte de microfluctuations de l'indice de réfraction du verre. Les pertes engendrées par ce phénomène sont proportionnelles à $\frac{1}{\lambda^4}$, elles sont ainsi plus importantes pour les petites longueurs d'ondes.

Un second type de diffusion peut avoir lieu dans les verres par la présence de défauts : particules, cristallites, bulles ou autres imperfections géométriques [6]. Ce phénomène appelé diffusion de Mie engendrent une diffusion qui va affecter la transmission de notre matériau si la taille des particules parasites est de l'ordre ou supérieure à la longueur d'onde incidente [7].

3.4. Absorption extrinsèque

Si les transmissions des verres sont limitées par différents phénomènes physiques décrits précédemment, il existe également des absorptions extrinsèques qui sont présentes dans les verres comme la présence d'eau, d'oxygène ou de carbone ; qui peuvent aussi être introduite lors de la synthèse du verre. Ces impuretés vont entraîner la présence de liaisons S-H, O-H, Se-H, H_2O , CO_2 ... dont les principales liaisons chimiques sont rassemblées dans une liste non-exhaustive dans le Tableau 2.1 [8]. Une purification des éléments est donc souhaitable pour ne pas affecter la transmission du verre

Tableau 2.1 : Liste des liaisons pouvant affecter la transmission dans les verres de chalcogénures

Liaisons	Longueurs d'ondes (μm)
S-H	2,05 / 2,55 / 3,09 / 3,69 / 4,1
Se-H	2,3 / 3,45 / 3,55 / 4,3 / 4,5 / 15,9
H_2O	2,29 / 2,39 / 6,3 / 10,7
O-H	2,73 / 2,9
Ge-O	7,8 / 12,5 / 20
CO_2	4,26
Ge-H	4,92

4. Synthèse des verres

La synthèse de verres de chalcogénures peut se faire selon différents procédés. Dans notre cas, la synthèse des verres massifs de chalcogénures sera faite par le procédé de fusion-trempe en tube scellé [7]. Une méthode plus récente permet l'élaboration de verres par mécano-synthèse associé au spark-plasma-sintering cependant ce procédé ne permet pas aujourd'hui d'obtenir des matériaux aux propriétés optiques comparable à la méthode en tube scellé [9]. Parmi toutes ces techniques d'élaborations, la synthèse par fusion-trempe en tube scellé reste à ce jour celle qui permet d'obtenir des verres de qualité optique optimale.

4.1. Choix des réactifs

Les réactifs utilisés pour les synthèses des verres réalisés dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ sont répertoriés dans le Tableau 2.2 ci-dessous. Le gallium et le germanium sont pesés à l'air libre tandis que le soufre et le chlorure de césium sont pesés sous atmosphère contrôlée en boîte à gant. Le soufre commercial est purifié par un procédé de distillation (cf. description détaillée au 4.2.) puis placé en boîte à gant avant pesée. Cette étape est nécessaire afin de réduire les traces d'humidité ou de résidus carbonés présents dans le soufre commercial qui réduirait la qualité optique du verre final.

Tableau 2.2 : Caractéristiques des réactifs

Eléments	Fournisseur	Pureté
Gallium	Alfa Aesar	99,999 %
Germanium	Umicore	99,999 %
Soufre	Strem Chemicals	99,999 %
Chlorure de Césium	Strem Chemicals	99,999 %

4.2. Purification du soufre

Avant de commencer la synthèse d'un verre, le soufre commercial doit être purifié par distillation dynamique. Cette technique permet en effet de réduire considérablement les concentrations en impuretés (de l'ordre du ppm). Le montage de cette purification composée de deux réservoirs est présenté en Figure 2.4. La technique employée est la suivante : environ 150g de poudre commerciale sont broyées dans un mortier puis introduit dans le montage au niveau du premier réservoir. Une première étape consiste à maintenir le fil chauffant à une température basse pour réaliser un reflux au niveau de ce premier réservoir afin de laisser échapper les impuretés. Dans un second temps, le fil chauffant est monté en température afin de laisser passer le soufre et le condenser dans le second réservoir. Une fois terminé, le second réservoir est scellé aux deux extrémités puis cette ampoule est ouverte en boîte à gants pour un stockage sous atmosphère inerte.

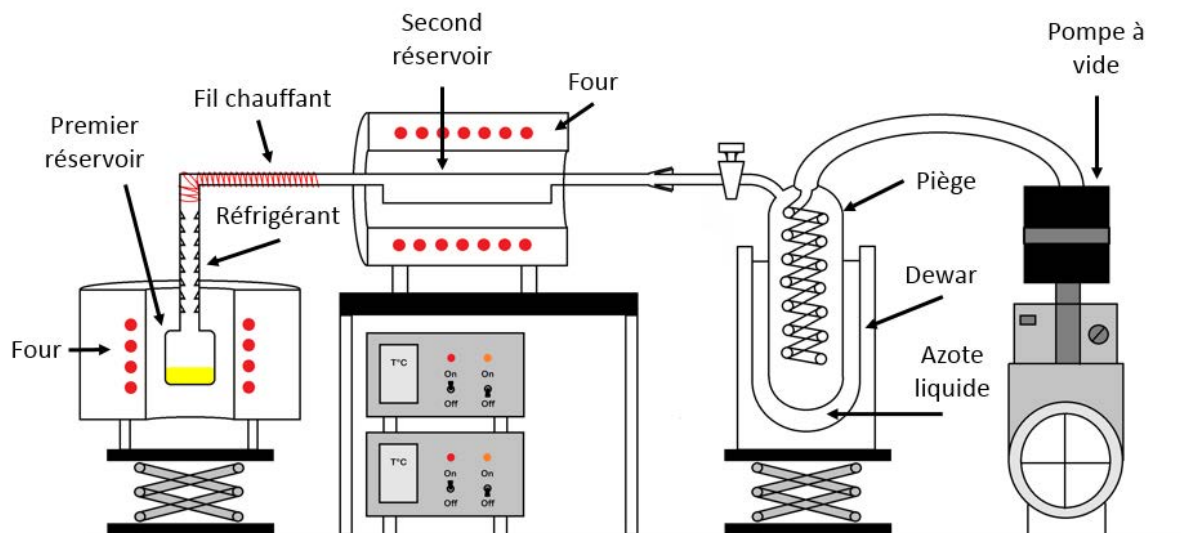


Figure 2.4 : Schéma de montage pour une purification de soufre

4.3. Synthèse d'un verre

Les éléments de hautes puretés (Figure 2.5) sont pesés dans des proportions stoechiométriques avec une précision de plus ou moins 2mg puis sont introduits dans un tube de silice. Ce tube a été dans un premier temps nettoyé à l'acide fluorhydrique pendant quelques

secondes puis rincé à l'eau distillée pour éviter toute contamination par la poussière de silice déposés sur les parois lors de la préparation du tube ou autres produits pouvant détériorer les propriétés optiques de notre matériau.

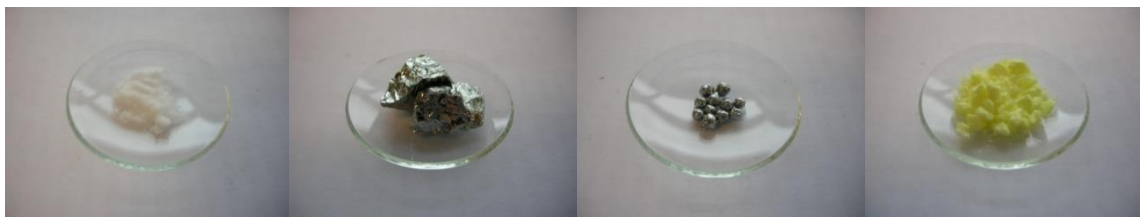


Figure 2.5 : Les 4 éléments utilisés pour la synthèse des verres (de gauche à droite : chlorure de césium, germanium, gallium et soufre)

Le tube et les éléments pesés sont ensuite mis sous vide pendant quelques heures afin d'atteindre un vide secondaire d'environ 5.10^{-6} mbar. La Figure 2.6 ci-dessous présente le montage avec une pompe à vide primaire et un module de pompage turbo moléculaire pour atteindre le vide secondaire. Un piège plongé dans de l'azote liquide permet de capter tout espèce volatile s'échappant de nos éléments, en effet un léger chauffage sous vide permet d'éliminer les traces d'eau adsorbées à la surface de nos réactifs.

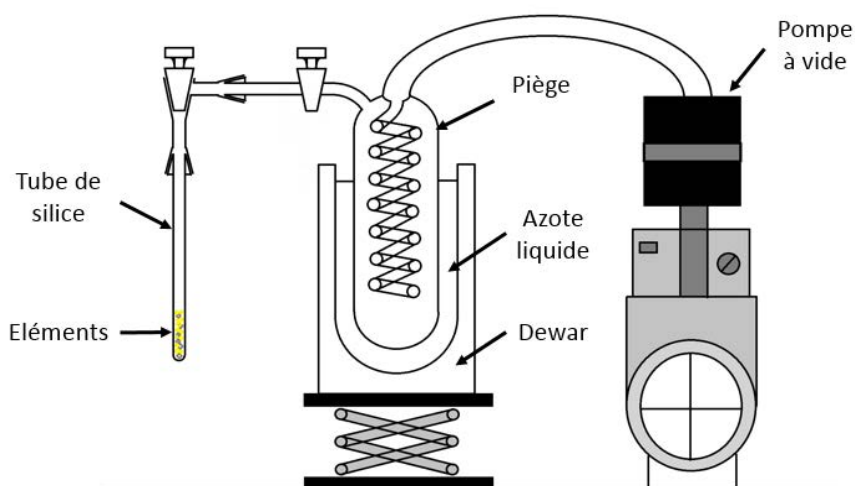


Figure 2.6 : Montage de synthèse en tube scellé

Le tube est ensuite scellé (Figure 2.7) puis l'ampoule de silice obtenue est placée dans un four à bascule. Le cycle thermique du verre se compose de deux paliers pour les fortes concentrations en soufre pour donner lieu à une réaction lente du soufre avec les autres éléments du verre. Cette étape va permettre d'éviter toute explosion liée aux fortes tensions de vapeur du soufre à haute température.



Figure 2.7 : Tube de silice scellé contenant les réactifs

Le premier palier a lieu pendant la montée en température à 600°C pour faire réagir le soufre et baisser sa tension de vapeur. Le second palier à 850°C engendre la fusion de l'ensemble des éléments et associé au basculement du four, il permet l'homogénéisation du verre. Le bain fondu est ensuite trempé dans de l'eau à température ambiante pendant quelques secondes jusqu'au décollement complet du verre et du tube de silice. Puis ce tube sera placé dans un four de recuit à $T_g - 30^\circ\text{C}$ pendant 4 heures pour diminuer les contraintes mécaniques apparues lors de la trempe. Les échantillons de faibles diamètres (10, 12mm) sont synthétisés en petites quantités de 10 à 12g pour obtenir des barreaux de 3 à 4cm de hauteur selon la taille du rétreint et la densité de la composition, ces échantillons de petites tailles sont utilisés pour un grand nombre des caractérisations (caractérisation thermique, transmission, coefficient de dilatation, mesure de dureté...). Pour les diamètres de 25mm, une masse de 50g de verre est pesée pour avoir une dizaine d'échantillons de 2mm d'épaisseur, ces échantillons sont notamment élaborés comme substrat pour le traitement antireflet. Les barreaux de verres obtenus dans ces conditions sont ensuite découpés à l'aide d'une scie à fil (Figure 2.8) puis ils sont polis jusqu'à obtention d'un polissage à qualité optique. Pour la synthèse de prisme (utilisé pour les mesures d'indices de réfraction avec une grande précision, voir chapitre 3) des verres de diamètre 50mm ont été synthétisés, une masse de 250g est mesurée pour obtenir une hauteur suffisante pour l'élaboration du prisme.



Figure 2.8 : Barreau de verre et pastilles découpées à la scie à fil

5. Caractérisation des verres

5.1. Masse volumique

La masse volumique des verres a été obtenue par une mesure avec l'appareil Mettler Toledo XS64 en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède en plongeant l'échantillon dans de l'éthanol. En effet pour ne pas dégrader nos échantillons hygroscopiques et perturber la mesure, l'éthanol a été utilisé pour éviter toute corrosion sur nos verres. La formule suivante est ensuite utilisée pour calculer la masse volumique du verre :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{(m_{\text{air}} - m_{\text{eth}})} \times \rho_{\text{eth}} \quad (2.7)$$

Avec m_{air} : masse de l'échantillon dans l'air, m_{eth} : masse de l'échantillon immergé et ρ_{eth} : masse volumique de l'éthanol. La manipulation consiste donc à mesurer la masse de l'échantillon dans l'air et dans l'éthanol.

5.2. Caractérisation thermique des verres

Les caractéristiques thermiques sont obtenues par analyse calorimétrique différentielle (DSC : Differential Scanning Calorimetry) sur l'appareil DSC Q 20 Thermal Analysis pour l'ensemble des verres synthétisés. Pour ces verres, un bout d'échantillon plat d'environ 5mg a été introduit dans un creuset d'aluminium scellé et a été chauffé jusque 500°C à 10°C/min. Les températures caractéristiques ont ainsi été déterminées avec une précision de $\pm 2^\circ\text{C}$. Sur la Figure 2.9 ci-dessous, les différentes températures caractéristiques d'un verre sont toutes signalées : la température de transition vitreuse (T_g), la température de début de cristallisation (T_x), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f). Pour la suite de ces travaux, seuls les températures T_g et T_x seront utilisées. Les autres températures étant trop hautes et risquant d'endommager ou contaminer l'appareil de mesure DSC.

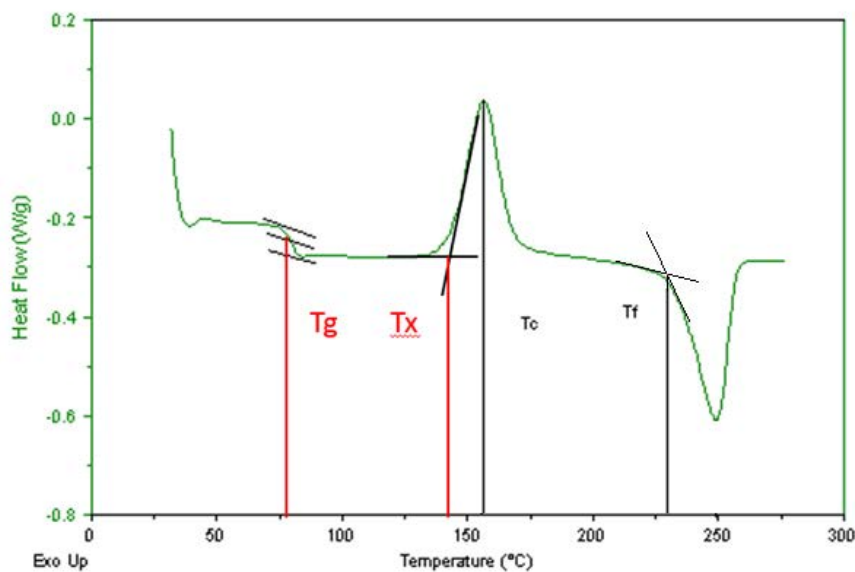


Figure 2.9 : Courbe DSC idéale d'un verre

Pour tester la tendance à former un matériau vitreux, le critère de Hruby est un paramètre très souvent utilisé [10]. Ce critère se calcule selon la formule suivante :

$$H_r = \frac{(T_x - T_g)}{(T_f - T_x)} \quad (2.8)$$

Avec T_x la température de début de cristallisation, T_g la température de transition vitreuse et T_f la température de fusion. Pour nos différentes compositions vitreuses, la température de fusion n'a pas pu être mesurée. Ce premier critère étant proportionnel à la stabilité thermique du verre, nous avons déterminé la stabilité thermique des verres contre la cristallisation en calculant le ΔT qui correspond à la différence entre T_g et T_x . Il est généralement admis empiriquement qu'un ΔT supérieur à 100°C permet de mettre le verre en forme, par fibrage ou par moulage, sans risque de cristallisation. Un dernier critère, dérivé de ces deux critères, le critère H' , peut être utilisé avec la formule suivante : $H' = \Delta T / T_g$ [11]. Ce dernier est un autre critère de formation vitreuse, il démontre aussi une évolution similaire à ΔT .

5.3. Coefficient de dilatation

Le coefficient de dilatation α des verres a été mesuré sur un dilatomètre TMA 2940 de TA instrument. Cet appareil mesure la variation de longueur d'un échantillon selon une direction lorsque celui-ci est chauffé. Le coefficient de dilatation est calculé selon la formule suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta L_s}{L_0 \Delta T} \quad (2.9)$$

Avec α le coefficient de dilatation en $^\circ\text{C}^{-1}$, ΔL_s est la variation de longueur de l'échantillon en mm, L_0 est la longueur de l'échantillon en mm et ΔT est l'écart de température pendant le test. Le coefficient de dilatation du matériau est dépendant de la température, ainsi α est donc une moyenne sur une plage de températures. Pour nos échantillons, cette mesure se fait de 50 à 250°C .

5.4. Analyse de composition par spectrométrie EDS

La synthèse par fusion-trempe en tube de silice est un procédé qui permet d'éviter la contamination des produits de départ par l'oxygène ou l'eau. Elle permet aussi de conserver la stoechiométrie désirée en évitant toute perte due aux fortes tensions de vapeurs des chalcogénures lorsqu'ils sont portés à la fusion. La mesure par analyse spectrométrie EDS (Energy dispersive X-ray Spectrometry) de plusieurs échantillons permet de vérifier leurs compositions. Cependant sans étalonnage préalable de l'instrument, cette méthode se révèle être d'une précision de 2% atomique. Les résultats présentés dans le Tableau 2.3 ci-dessous démontrent que pour les différentes compositions synthétisées, nos échantillons ont un pourcentage de soufre légèrement supérieur à la moyenne théorique. Cependant la marge d'erreur de la mesure ne permet pas de savoir si cet écart est réellement significatif. Ces mesures

permettent tout de même de confirmer que le procédé de synthèse en tube scellé permet une bonne conservation des proportions stœchiométriques des éléments introduits dans le verre final.

Tableau 2.3 : Cinq compositions mesurées par méthode EDS (% atomique)

Compositions		%S	%Cl	%Ga	%Ge	%Cs
60GeS ₂ -15Ga ₂ S ₃ -25CsCl	EDS	56,1	8,3	9,4	18,4	7,8
	théorie	54,1	8,2	9,8	19,7	8,2
64GeS ₂ -16Ga ₂ S ₃ -20CsCl	EDS	58,4	6,3	9,9	19,4	6,0
	théorie	56,4	6,4	10,3	20,5	6,4
68GeS ₂ -17Ga ₂ S ₃ -15CsCl	EDS	59,8	4,7	10,5	20,5	4,4
	théorie	58,6	4,7	10,7	21,3	4,7
72GeS ₂ -18Ga ₂ S ₃ -10CsCl	EDS	61,5	3,2	10,5	21,5	3,2
	théorie	60,7	3,1	11,0	22,1	3,1
76GeS ₂ -19Ga ₂ S ₃ -5CsCl	EDS	63,8	1,5	11,0	22,3	1,4
	théorie	62,8	1,5	11,4	22,8	1,5

6. Les verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont connus pour leurs propriétés particulières : une large transmission dans l'infrarouge, une faible énergie de phonon, une susceptibilité non linéaire d'ordre trois élevée, une conduction ionique élevée et permettent la réalisation d'excellent guide d'onde. Ces propriétés ont permis le développement de multiples applications dont certaines sont toujours en développement : mémoires optiques, capteurs chimiques, optiques infrarouges, cellules solaires, électrolytes solides pour batteries en couches minces. [7]

Ces verres, généralement à base de soufre (S), de sélénium (Se) ou de tellure (Te) sont généralement associés à des éléments proches dans le tableau périodique (groupes IV et V). Ainsi le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sn) permettent d'obtenir des verres en association avec les éléments chalcogènes.

Du fait de leur large transparence dans l'infrarouge, les verres de chalcogénures se révèlent être de bons candidats pour atteindre les objectifs de cette thèse. Par contre leur transparence limitée dans le domaine visible est un point clé qu'il est important d'investiguer. Parmi les verres de chalcogénures, ce sont les verres à base de soufre qui présentent la transparence la plus élevée dans le visible. Il existe un grand nombre de systèmes vitreux à base de sulfures (avec Ge, As, Ga, Sb, In...), cependant les verres présentant la transparence la plus

étendue dans le domaine visible sont à base de sulfure de germanium (Ge-S) et surtout de sulfures de germanium et de gallium (Ge-Ga-S) [12], [13].

Pour étendre la transmission dans le visible, de nombreux travaux ont été menés sur l'élargissement du band-gap dans ces verres à base de soufre mais aussi sur le système à base de Se (Ge-Ga-Se) [2], [6]. L'addition d'éléments très électronégatifs tels que les halogènes permet d'augmenter la largeur de la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction en diminuant la délocalisation des électrons non liants du soufre ou du sélénium. En augmentant ainsi la valeur du band-gap, on obtient un matériau avec une plus grande transparence aux courtes longueurs d'onde. De plus si l'anion électronégatif incorporé est suffisamment lourd, la transparence du matériau dans l'infrarouge ne sera pas affectée.

7. Les systèmes vitreux

7.1. Système Ge-Ga-S et Ge-Ga-Se

Dans les années 1970, l'amélioration des détecteurs infrarouges dans la bande 8-12 μm a entraîné le développement de nouveaux matériaux transparents dans l'infrarouge [14]. Le germanium, jusqu'ici matériau de référence en matière d'optique, doit être associé à d'autres matériaux pour corriger les problèmes d'aberration chromatique des systèmes optiques. Les lentilles doivent ainsi avoir une qualité optique excellente pour obtenir la plus grande résolution possible. C'est ainsi que de nouveaux systèmes à base de sélénium ont été mis en avant, notamment le système Ge-As-Se qui a pu être utilisé dans de nombreuses compositions vitreuses industrielles (Schott, Vitron, Amorphous Materials Inc, Umicore, Texas Instruments...). Ce système a notamment été mis en avant pour des propriétés optiques (indices de réfraction, dispersions) qui varient selon la composition vitreuse. Quelques années plus tard, pour remplacer l'arsenic (élément toxique contenu dans ce système) le gallium a été utilisé. Le domaine vitreux Ge-Ga-Se a ainsi été mis en évidence par Mitkova et al. en 1975 puis une étude plus approfondie de ses propriétés a été faite par Giridhar et al. en 1990 [15], [16]. Le système Ge-Ga-S a aussi été étudié permettant d'obtenir des verres avec une plus grande transparence dans le visible mais moins transparente dans l'infrarouge [17]. La Figure 2.10 ci-dessous présente les domaines vitreux des deux systèmes ternaires Ge-Ga-Se et Ge-Ga-S. Une séparation de phase a lieu dans les compositions riches en soufre tandis qu'une cristallisation a lieu pour les compositions riches en gallium. Les verres de ces deux systèmes ont de bonnes stabilités face à la cristallisation et de bonnes propriétés mécaniques selon la ligne $\text{Ge(S)}_2\text{-Ga}_2\text{(S)}_3$ ou $\text{Ge(Se)}_2\text{-Ga}_2\text{(Se)}_3$ [18]. C'est pour cette raison que ces systèmes pseudo-binaires seront le point de départ de nos compositions avec une addition d'halogénures d'alcalins permettant d'améliorer la transparence aux basses longueurs d'ondes des systèmes.

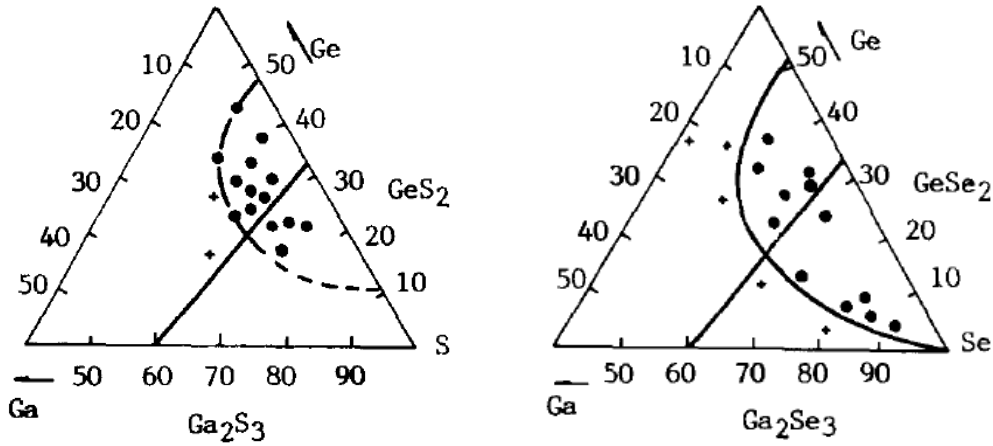


Figure 2.10 : Systèmes ternaires Ga-Ge-S (gauche) et Ga-Ge-Se (droite) avec des points pour les compositions vitreuses et des croix pour les compositions cristallisées [19]

7.2. Les verres de chalco-halogénures

Les verres de chalcogénures et d'halogénures représentent deux familles distinctes de matériaux vitreux transparents [20], [21]. Cependant, la durabilité chimique des verres d'halogénures pose problème pour les applications industrielles notamment pour les chlorures, bromures et iodures. Ces verres sont très hygroscopiques et ainsi très sensibles à l'humidité, une corrosion de ces verres va ainsi engendrer des propriétés optiques dégradées et des propriétés mécaniques altérées lorsqu'ils sont exposés à l'air. Les verres de chalcogénures sont de leur côté reconnus pour leur bonne durabilité chimique. A partir de ce premier constat et des transmissions qui sont soit plus étendues dans le visible (halogénures), soit dans l'infrarouge (chalcogénures), l'association de ces deux familles permettrait d'obtenir des matériaux aux propriétés intermédiaires. Au niveau structural, le caractère covalent des liaisons des verres de chalcogénures et le caractère ionique des verres d'halogénures permet d'envisager des verres avec une durabilité chimique intermédiaire aux deux matériaux.

Le premier système chalco-halogénure fut As-S-I, étudié en 1960 par Flaschen et al [22]. Les années suivantes, de nombreux systèmes ont été étudiés notamment des compositions de verre à base d'arsenic ou de germanium associés aux différents éléments chalcogènes (S, Se et Te) et halogènes (I, Cl, Br) [19]. Dans les années 80, ce sont les verres TeX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) qui ont été développés par Zhang et al [23], [24]. Dans notre cas, nous avons utilisé comme point de départ les systèmes pseudo binaires $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ et $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ avec l'ajout d'un halogénure.

7.3. Le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ avec ajout d'halogénure

Comme mentionné précédemment, l'objectif de ces travaux est d'obtenir des compositions vitreuses stables face à la cristallisation avec une transparence étendue du visible jusqu'à l'infrarouge. La transmission au niveau des courtes longueurs d'onde dépend du bandgap du matériau et par conséquent de l'halogène incorporé. Le choix de l'halogène incorporé dans la matrice vitreuse $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ va ainsi être déterminant.

L'addition d'un élément léger comme le fluor conduirait à une coupure multi-phonon déplacée vers les courtes longueurs d'onde soit une transmission réduite dans l'infrarouge [25]. Les travaux de Griscom et al, ont démontré que l'iode bien que facilement incorporable dans une matrice vitreuse chalcogénure ne permet pas d'augmenter significativement la valeur du bandgap [26]. En effet l'électronégativité inférieure de l'iode par rapport aux autres halogènes explique ces résultats (électronégativités des éléments : F (3,9), Cl (3,0), Br (2,8) et I (2,4)) [27]. Le chlore et le brome sont donc les meilleurs candidats pour élargir la fenêtre de transmission des verres dans le domaine du visible.

Tver'yanovich et al. ont montré que la formation du complexe anionique $\text{CsGaS}_{3/2}\text{Cl}$ au sein de la structure favorise la formation vitreuse dans le système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsCl}$ [28]. Dans ses travaux, la stabilité du complexe est directement associée à la polarisabilité du cation, c'est-à-dire de son aptitude à se déformer sous l'influence du champ électrique dû à son entourage. Parmi les métaux alcalins, les petits ions (Li^+ ou Na^+) sont faiblement polarisants et dits durs tandis que les gros ions Rb^+ ou Cs^+ sont eux définis comme mous et très polarisables. Le complexe anionique sera donc d'autant plus stable que le cation auquel il est lié sera polarisable. Le choix du cation incorporé est donc d'une grande importance afin d'obtenir un grand domaine vitreux et donc des compositions stables.

L'halogénure sélectionné, qu'il soit un halogénure d'alcalin (Li, Na, K, Rb, Cs), d'alcalino-terreux (Ba), d'un métal de transition (Cd, Mn) ou d'un métal lourd (Pb), sera plus ou moins facilement incorporé dans la matrice vitreuse $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Les travaux de thèse de Le Person se sont concentrés sur les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaCl}_2$ et $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$ [29]. Ces travaux ont démontré que ces deux systèmes possédaient des domaines vitreux plus faibles que ceux observés lorsque le cation métallique est un alcalin. Ce large domaine de formation vitreuse est un facteur déterminant pour deux raisons : il offre un vaste choix de compositions possibles et il permet surtout de pouvoir insérer une grande quantité de chlore ou de brome dans le verre. La Figure 2.11 ci-dessous démontre que plus le rayon ionique du cation métallique est grand et plus la surface du domaine vitreux va être étendue.

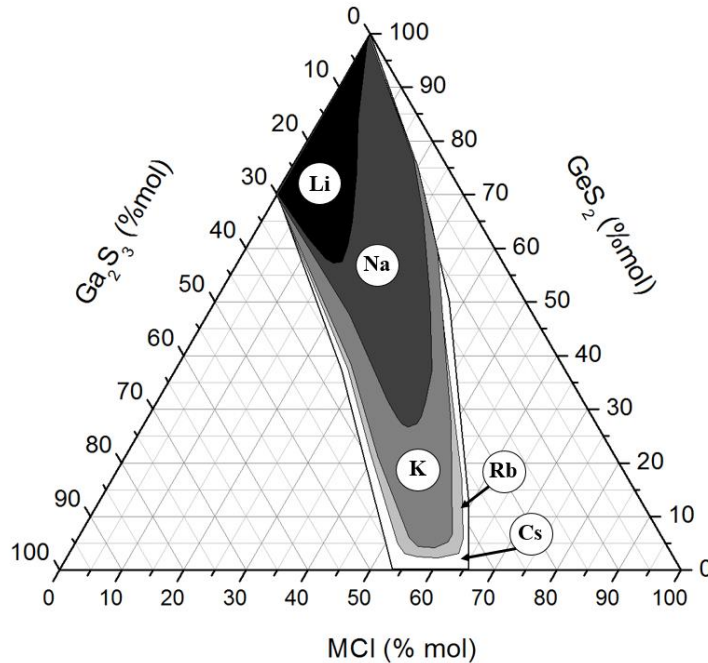


Figure 2.11 : Diagramme pseudo ternaire GeS_2 - Ga_2S_3 - MCl et les domaines vitreux en fonction de l'alcalin M: Li, Na, K, Rb, Cs [2]

Plus récemment, les travaux de thèse de Ledemi ont permis de mettre en évidence un système stable ayant de bonnes caractéristiques pour synthétiser des verres stables transmettant à la fois dans le visible et l'infrarouge au sein du système GeS_2 - Ga_2S_3 - CsCl [2]. Selon ces travaux, la transmission dans ce système permet d'avoir des verres totalement transparent dans le visible jusqu'à $11,5\mu\text{m}$ dans l'infrarouge [30]. D'autres travaux de thèse menés par Calvez ont permis d'obtenir des verres transparents dans le visible jusqu'à $16\mu\text{m}$ dans le système GeSe_2 - Ga_2Se_3 - CsI [6]. Ce travail s'inscrit donc dans la continuité de ces précédentes recherches. Dans un premier temps, une étude de ces systèmes avec des caractérisations optiques, structurales, de durabilités chimiques et propriétés thermiques seront réalisées.

8. Le système GeSe_2 - Ga_2Se_3 - CsI

8.1. Domaine vitreux et propriétés thermiques

Le système présenté en Figure 2.12 dont le domaine vitreux a été déterminé par Calvez et al permet d'incorporer une grande quantité d'iodure de césium (CsI) comparé à l'iodure de sodium (NaI) ou au chlorure de césium (CsCl) qui ont des domaines vitreux de surfaces plus petites [25]. Ce point de départ permet d'envisager la synthèse de compositions stables vis-à-vis de la cristallisation pour la synthèse et le moulage de ces verres et une introduction d'une plus grande quantité de CsI dans la matrice vitreuse. Cinq compositions vitreuses riches en CsI , situées au centre du domaine vitreux pour permettre l'obtention de verre de grande dimension du fait d'une stabilité accrue face à la cristallisation, ont été étudiées. Ils ont ensuite été comparés à d'autres matériaux trouvés dans la littérature dans ce système. [3]

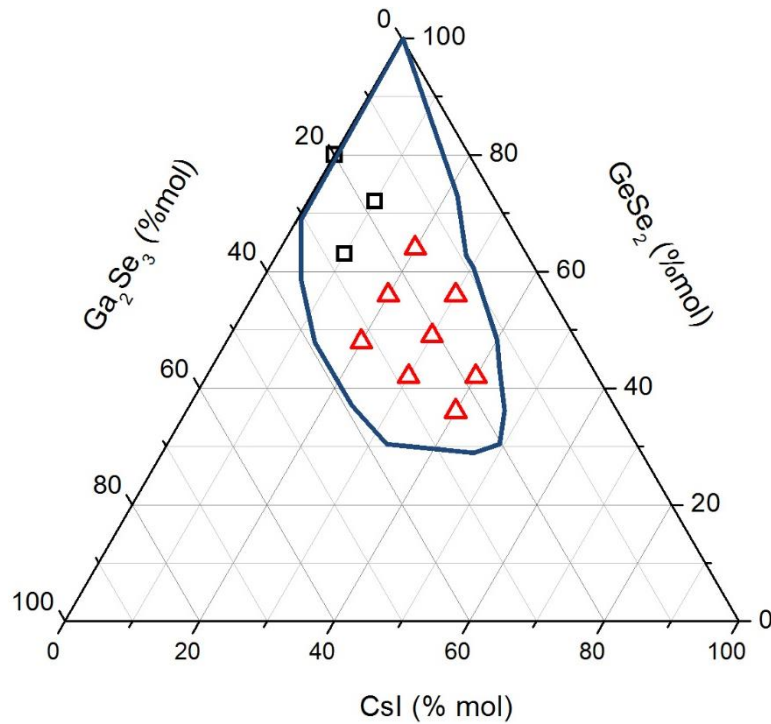


Figure 2.12 : Système $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$ avec en triangles rouges, les compositions mesurées et en carrés noirs les compositions issues des travaux précédents [25]

La stabilité thermique contre la cristallisation de ces verres a été évaluée par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le Tableau 2.4 ci-dessous. La température de transition vitreuse (T_g) et la température de cristallisation (T_x) de ces verres ont été mesurées jusqu'à 500°C pour toutes les compositions. D'une manière générale, la T_g décroît avec l'ajout de CsI dans la matrice $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$.

Tableau 2.4: Propriétés thermiques des verres

Compositions	Proportion $\text{GeSe}_2/\text{Ga}_2\text{Se}_3$	T _g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T _x ($\pm 2^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 4^\circ\text{C}$)
80GeSe ₂ -20Ga ₂ Se ₃	80/20	372	459	87
(0,8GeSe ₂ -0,2Ga ₂ Se ₃) ₉₀ CsI ₁₀	80/20	352	453	101
(0,8GeSe ₂ -0,2Ga ₂ Se ₃) ₈₀ CsI ₂₀	80/20	335	411	72
(0,8GeSe ₂ -0,2Ga ₂ Se ₃) ₇₀ CsI ₃₀	80/20	300	406	106
(0,7GeSe ₂ -0,3Ga ₂ Se ₃) ₉₀ CsI ₁₀	70/30	359	/	/
(0,7GeSe ₂ -0,3Ga ₂ Se ₃) ₈₀ CsI ₂₀	70/30	342	465	130
(0,7GeSe ₂ -0,3Ga ₂ Se ₃) ₇₀ CsI ₃₀	70/30	319	485	166
(0,7GeSe ₂ -0,3Ga ₂ Se ₃) ₆₀ CsI ₄₀	70/30	261	426	165
(0,6GeSe ₂ -0,4Ga ₂ Se ₃) ₈₀ CsI ₂₀	60/40	352	443	91
(0,6GeSe ₂ -0,4Ga ₂ Se ₃) ₇₀ CsI ₃₀	60/40	337	450	113
(0,6GeSe ₂ -0,4Ga ₂ Se ₃) ₆₀ CsI ₄₀	60/40	276	438	162

Le Tableau 2.4 nous renseigne aussi sur l'évolution de ΔT en fonction du taux de CsI dans la matrice vitreuse pour différents rapports $\text{GeSe}_2/\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Il y a ainsi une augmentation de la stabilité du verre avec l'augmentation du taux de CsI. Par contre il n'y a aucune influence notable du rapport $\text{GeSe}_2/\text{Ga}_2\text{Se}_3$ sur la stabilité du verre. La Figure 2.13 ci-dessous montre l'évolution de la température de transition vitreuse pour des séries de verres avec des ratios $\text{GeSe}_2/\text{Ga}_2\text{Se}_3$ différents. Une évolution globale des trois séries démontre bien la tendance décrite précédemment avec une baisse de la valeur de transition vitreuse en fonction de l'ajout de CsI. Cette évolution s'explique au niveau structural par la réduction de la réticulation du réseau vitreux. En effet, l'ajout de césium va modifier la structure du verre en ouvrant la structure tétraédrique $\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4$. Ainsi le CsI va induire la formation de complexes anioniques en bout de chaîne [28]. Ce complexe $\text{CsGaSe}_{3/2}\text{I}$ va ainsi favoriser la déréticulation du réseau vitreux et ainsi favoriser la formation du verre. La baisse de la T_g est directement reliée au degré de connectivité du réseau vitreux qui dans ce cas-là va décroître. De plus lorsque la valeur du rapport $\text{GeSe}_2/\text{Ga}_2\text{Se}_3$ augmente pour un même taux en CsI, la température T_g va être plus basse. Les forces de liaison pour Ge-Se et Ga-Se sont respectivement de 55,4 kcal/mol et 65 kcal/mol [31]. La force de liaison Ge-Se de valeur inférieure à Ga-Se peut expliquer les plus basses T_g lorsque la proportion en GeSe_2 est plus grande.

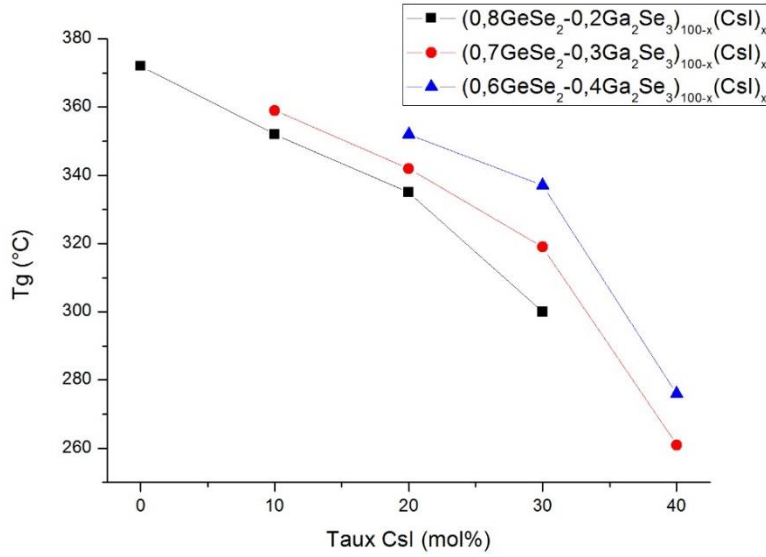


Figure 2.13: Evolution de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction de la teneur en CsI (les lignes ne représentent aucune données scientifiques)

8.2. Transmissions des verres

Concernant les propriétés optiques des verres du système $\text{GeSe}_2 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{CsI}$, l'ensemble des transmissions des verres ont été mesurées avec des échantillons avoisinant 1mm d'épaisseur. Sur la Figure 2.14, deux échantillons (avec et sans ajout de CsI dans la matrice vitreuse $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$) sont présentés avec un polissage optique des deux faces. L'échantillon de composition $(0,6\text{GeSe}_2-0,4\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{70}\text{CsI}_{30}$ possède une transparence dans le visible qui n'est pas totale, sa couleur est rouge et permet de voir parfaitement le texte par transparence. En comparaison de ce premier verre, l'échantillon sans ajout de CsI $(0,8\text{GeSe}_2-0,2\text{Ga}_2\text{Se}_3)$ va démontrer une transparence nulle dans le visible, soit un verre de couleur noir.



Figure 2.14 : Comparaison entre un verre avec CsI $(0,6 \text{ GeSe}_2-0,4\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{70}\text{CsI}_{30}$ et un verre sans CsI $(0,8 \text{ GeSe}_2-0,2\text{Ga}_2\text{Se}_3)$

Les transmissions des verres synthétisés avec des concentrations différentes sont rassemblées sur la Figure 2.15 ci-dessous.

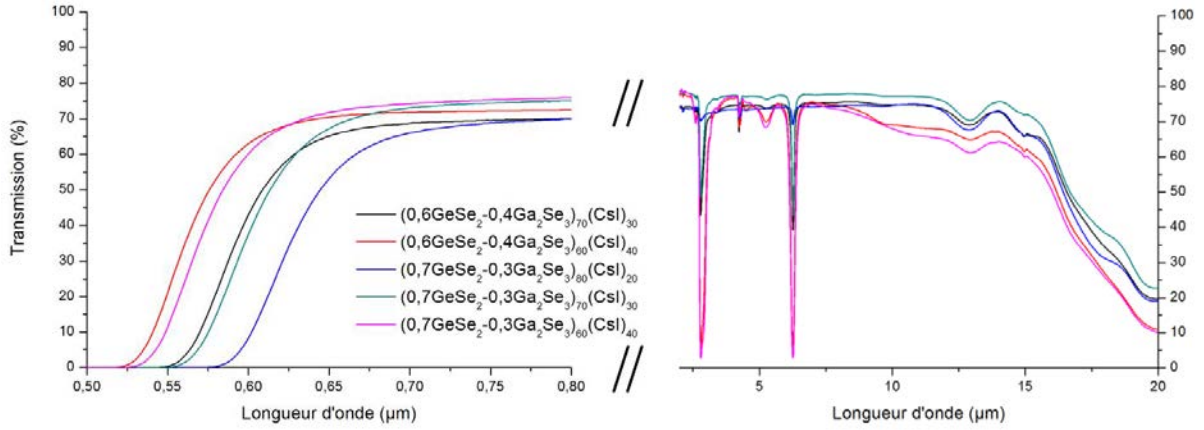


Figure 2.15 : Transmissions des différents verres dans le visible et l'infrarouge

Le graphique de gauche permet de voir la transparence du verre dans le visible tandis que la partie de droite démontre la transparence des verres dans l'infrarouge jusqu'à $16\mu\text{m}$. En fonction des éléments qui constituent le matériau vitreux, le bandgap va être modifié. L'ajout de CsI pour les différentes compositions permet d'ouvrir la fenêtre optique du verre avec un décalage vers des courtes longueurs d'onde. L'absorption multi-phonon étant liée aux liaisons Ge-Se formatrice du réseau vitreux, la transparence infrarouge est au final peu modifiée par l'ajout d'halogénures d'alcalins. Néanmoins, plusieurs bandes d'absorption sont observables sur ce graphique, celle à $2,9\mu\text{m}$, correspond à la vibration des liaisons O-H, celle à $6,3\mu\text{m}$ correspond à la vibration des molécules H_2O . Ces transmissions sont mesurées directement après polissage du verre à l'éthanol, la taille des bandes d'absorption est donc proportionnelle à l'ajout de CsI qui est l'élément hygroscopique à l'origine de l'absorption au cœur du verre.

La Figure 2.16 ci-dessous présente l'évolution de la longueur d'onde λ_0 , longueur d'onde de coupure associée au band-gap du matériau dans le domaine visible. L'évolution du band-gap de la matrice vitreuse $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ permet d'analyser l'évolution de ce paramètre.

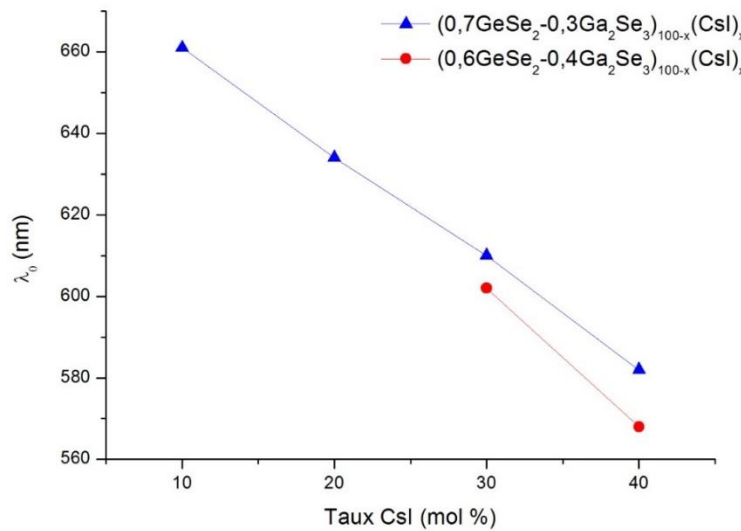


Figure 2.16 : Evolution de λ_0 en fonction du taux de CsI (les lignes ne représentent aucunes données scientifiques)

Cette évolution s'explique par une augmentation de l'électronégativité du matériau avec l'ajout du CsI. Duffy a démontré que pour des composés binaires, E_g est proportionnel à $\Delta\chi_{\text{opt}} = \chi_{\text{opt}}(\text{X}) - \chi_{\text{opt}}(\text{M})$, où $\chi_{\text{opt}}(\text{X})$ et $\chi_{\text{opt}}(\text{M})$ sont respectivement les électronégativités optiques des anions (X) et cations (M) [32], [33]. L'ajout de CsI va ainsi permettre l'apparition de liaisons Ga - I ($\Delta\chi_{\text{opt}} = 1,35$) et Cs - I ($\Delta\chi_{\text{opt}} = 1,55$) pour remplacer les liaisons Ga - Se ($\Delta\chi_{\text{opt}} = 0,6$) existantes. Une augmentation globale de l'électronégativité est ainsi constatée entraînant une ouverture du band-gap optique du matériau et une transparence plus grande dans le domaine du visible.

9. Etude du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$

9.1. Domaine vitreux et propriétés thermiques

Le système pseudo ternaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ possède un grand domaine vitreux qui a été déterminé par Tveryanovich et al. [2]. L'ajout d'halogénures d'alcalins permet d'obtenir de grands domaines vitreux. Il est important de remarquer que le gallium joue un rôle important dans cette incorporation du CsCl dans la matrice vitreuse. En effet, le diagramme binaire $\text{GeS}_2\text{-CsCl}$ ne possède pas de domaine vitreux. Pour le CsCl ce domaine est l'un des plus grands, il est ainsi possible d'en incorporer jusqu'à 50% en obtenant un matériau vitreux. Un certain nombre de compositions au sein de ce domaine ont déjà été synthétisées avec succès [2], [34], [35]. La Figure 2.17 représente le domaine vitreux de ce système avec les compositions synthétisées au laboratoire et d'autres issues de la littérature qui vont permettre de décrire les caractéristiques globales du système.

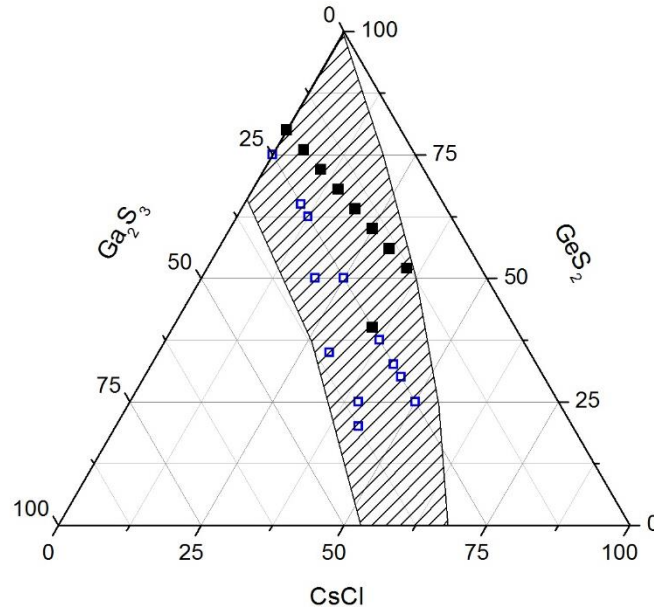


Figure 2.17 : Compositions étudiées dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ (carré plein : compositions synthétisées et carré vide : compositions issues de la littérature)

Le Tableau 2.5 rassemble les données issues des synthèses (bleu) et de la littérature (gris) pour les différentes compositions : températures caractéristiques (température de transition

vitreuse (T_g), température de début de cristallisation (T_x) et la différence ΔT entre ces deux températures) et la densité. Dans une description globale de ces différentes compositions, on remarque que la température de transition vitreuse des verres va décroître en fonction de l'ajout de CsCl. Pour les compositions sans CsCl, on trouve les T_g les plus grandes. On remarque aussi que cet ajout a tendance à stabiliser les verres.

Tableau 2.5 : Compositions étudiées dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$

Composition (%mol)			T° caractéristiques			Densité ($\pm 0,01\text{g.cm}^{-1}$)	Sources
Ga_2S_3	GeS_2	CsCl	T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 4^\circ\text{C}$)		
20	80	/	442	520	78	2,90	
19	76	5	418	534	116	2,94	
18	72	10	395	540	145	2,96	
17	68	15	376	538	162	2,97	
16	64	20	361	484	123	2,99	
15	60	25	347	473	126	/	
14	56	30	300	453	153	/	
13	52	35	229	383	154	/	
25	75	/	432	498	66	2,78	[2]
25	65	10	405	504	99	2,96	
25	62,5	12,5	392	520	128	2,99	
25	50	25	349	/	/	3,05	
25	40	35	341	/	/	3,09	
25	37,5	37,5	295	/	/	3,10	
25	32,5	42,5	290	/	/	/	
25	30	45	283	/	/	3,14	
25	25	50	260	/	/	3,18	
30	50	20	355	478	123	3,02	[2]
35	35	30	342	451	109	3,11	
35	25	40	319	446	127	3,12	
37,5	20	42,5	305	419	114	3,14	

Une première série de verre a donc été synthétisée avec les compositions suivantes : $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ avec $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ et 35 . Tous les échantillons préparés pour cette étude présentent un aspect homogène après inspection visuelle. La Figure 2.18 présente l'aspect macroscopique des verres, partant d'une composition de départ de $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$, puis une incorporation graduelle de CsCl a été réalisée sur les 5 autres échantillons. On constate un changement de couleur du verre progressif en fonction du taux de CsCl incorporé. De plus, la synthèse d'un échantillon contenant 35% de CsCl a conduit à un verre transparent dans le visible laissant augurer que toutes les compositions, présentant un pourcentage de CsCl supérieur à 35%, le seront aussi.

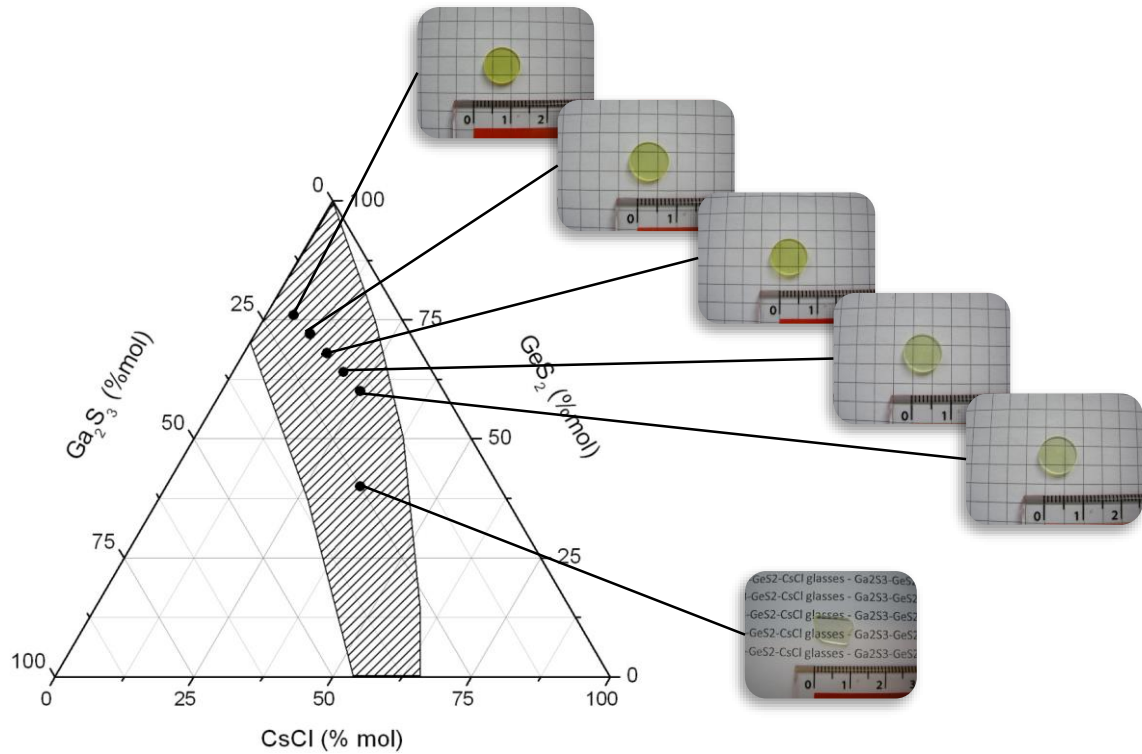


Figure 2.18: Système ternaire $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsCl}$

La Figure 2.19 ci-dessous présente l'évolution des caractéristiques des verres en fonction du taux de CsCl incorporé dans la matrice vitreuse. Le graphique de gauche représenté sur cette figure met en évidence une T_g qui va décroître avec l'ajout de CsCl dans la matrice vitreuse. Comme précédemment décrit dans des systèmes au sélénium, cette évolution s'explique au niveau structural par la réduction de la réticulation du réseau vitreux. En effet, l'ajout de césium va modifier la structure du verre en ouvrant la structure tétraédrique $\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4$. Ainsi le CsCl va former des entités $\text{Cs}^+[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]^-$ en bout de chaîne. Cet anion en terminaison de chaîne va conduire à une déréticulation du réseau vitreux et ainsi favoriser la formation du verre.

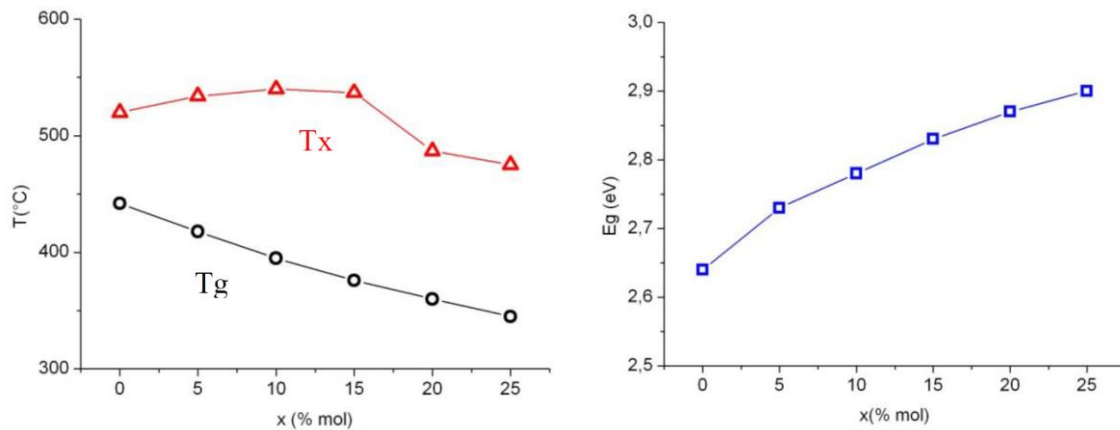


Figure 2.19 : Transition vitreuse T_g , température de cristallisation T_x et band-gap optique E_g des verres

La baisse de la T_g est directement reliée au degré de connectivité du réseau vitreux qui dans ce cas-là va décroître. Dans le Tableau 2.6, un simple calcul théorique (nombre de coordinances pour l'élément Ge : 4, Ga : 4, S : 2, Cl : 1 et Cs : 0) prenant en compte les coordinances entre les différents éléments constituant le réseau vitreux semble confirmer cette tendance.

Tableau 2.6 : Nombre de coordination moyen pour la série de verres $(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{CsCl}_x$ avec $0 \leq x \leq 25$

Composition	Nombre de coordination moyen
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)$	2,71
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}\text{CsCl}_5$	2,64
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}\text{CsCl}_{10}$	2,57
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}\text{CsCl}_{15}$	2,49
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{80}\text{CsCl}_{20}$	2,42
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{75}\text{CsCl}_{25}$	2,34

Dans cette même Figure 2.19, la température de cristallisation va avoir tendance à augmenter sauf pour les échantillons à 20% et 25% où celle-ci décroît. D'un point de vue optique, l'introduction de CsCl permet d'augmenter le band-gap du matériau, partant d'une valeur de 2,64eV pour un verre sans CsCl, le band-gap optique va atteindre 2,9eV pour un verre à 25% de CsCl. Selon des études précédemment faites, l'augmentation de l'électronégativité du matériau va avoir tendance à croître lorsqu'il y a une addition de CsCl. En effet, selon les études de X.F. Wang et Al, le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ est caractérisé par une augmentation du band-gap optique pour des compositions ayant un ratio $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{GeS}_2$ inférieur à 0,25, pour les compositions ayant un ratio supérieur, cette valeur va avoir tendance à diminuer [12]. Il y a donc clairement une contribution des éléments Ga_2S_3 et CsCl qui vont engendrer la formation de tétraèdres $\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x$ qui seront dispersés dans la matrice vitreuse [36]. Ce changement de structure du verre va ainsi augmenter le nombre de liaison Ga-Cl en dépit des liaisons Ga-S. Selon des résultats précédents, l'électronégativité de telle liaison est de 0,77 et 1,35 pour Ga-Cl [34]. Ainsi l'électronégativité du verre va augmenter lorsque CsCl est introduit dans de plus grandes proportions dans la matrice vitreuse entraînant un déplacement du bandgap optique vers les courtes longueurs d'ondes.

Il est à noter que dans ce système, il a été démontré la possibilité de synthétiser des vitrocéramiques matériau composite constitué d'une matrice vitreuse remplie de particules cristallines [37]. Il a été démontré que le gallium joue le rôle d'agent nucléant au sein de la matrice $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ menant à la formation de cristaux de Ga_2S_3 . Cette cristallisation homogène dans la matrice vitreuse a pu permettre d'augmenter les propriétés mécaniques par rapport au verre de base tout en conservant d'excellentes propriétés optiques. [38]

9.2. Coefficient de dilatation

Sur différents échantillons du système, le coefficient de dilatation a été mesuré sur une plage de température allant de 50°C à 250°C. La Figure 2.20 ci-dessous représente le coefficient de dilatation de différentes matrices vitreuses en fonction du pourcentage de chlorure de césium ajouté. L'introduction de CsCl dans le verre permet d'augmenter significativement le coefficient de dilatation du verre. L'augmentation de la proportion en CsCl dans la matrice vitreuse implique une baisse du nombre de liaisons covalentes au dépend de liaisons ioniques entraînant une baisse de l'énergie globale des liaisons. Les verres vont avoir un nombre de liaison ionique de plus en plus important, l'augmentation de température agit en faveur d'une dilatation du matériau plus importante. Une autre interprétation peut aussi expliquer cette évolution, en effet l'addition du CsCl engendre une baisse de la réticulation du réseau vitreux impliquant une plus grande flexibilité des angles de liaisons lors de la dilatation.

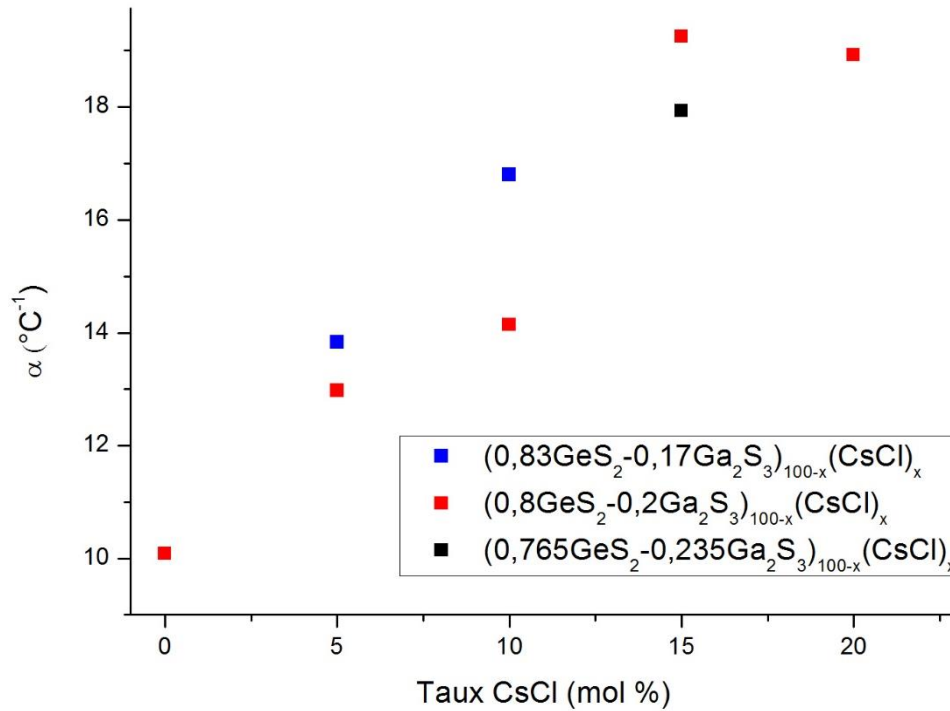


Figure 2.20 : Coefficient de dilatation en fonction des différentes compositions

10. Conclusion

Parmi les matériaux vitreux utilisés pour la fabrication d'optiques, les verres de chalcogénures possèdent une grande transparence dans l'infrarouge mais elle reste limitée dans le visible. La possibilité d'ajouter de grandes proportions d'halogénures d'alcalins dans les matrices vitreuses $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ et $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ permet d'augmenter la transparence dans le domaine visible. Une augmentation du band-gap du verre se produit avec l'ajout d'élément très électronégatif en diminuant la délocalisation des électrons non liants du soufre ou du sélénium.

De plus la formation d'un complexe anionique permet d'obtenir des compositions plus stables notamment dans les systèmes $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsCl}$ et $\text{GeSe}_2 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{CsI}$. Ces deux systèmes présentent un grand intérêt puisqu'ils ont démontré des transparences élargies dans le visible mais non modifiées dans l'infrarouge.

Des investigations plus poussées sur certaines compositions stables vont permettre d'étudier d'autres propriétés optiques ainsi que la durabilité chimique de ces verres qui reste le point clé dans l'objectif de développement industriel d'optiques multi-spectrales.

Bibliographie :

- [1] J. Phalippou, “Verres - Aspects théoriques,” *Tech. Ing.*, 2012.
- [2] Y. Ledemi, “Verres et vitrocéramiques à base de chalc-halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible,” Université Européenne de Bretagne, 2008.
- [3] M. Rozé, “Verres et vitro-céramiques transparents dans l’infrarouge pour application à l’imagerie thermique,” Université Rennes 1, 2009.
- [4] B. D. Guenther, A. Miller, L. Bayvel, and J. E. Midwinter, *Encyclopedia of modern optics*, vol. 1. 2004.
- [5] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, 4th ed. 1970.
- [6] L. Calvez, “Nouveaux verres et vitrocéramiques transparents dans l’infrarouge pour l’imagerie thermique,” Université Rennes 1, 2006.
- [7] J.-L. Adam and X.-H. Zhang, *Chalcogenide glasses - preparation, properties and applications*. Woodhead publishing, 2014.
- [8] V. F. Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*. 1996.
- [9] M. Hubert, “Chalcogenide glasses for infrared applications: New synthesis routes and rare earth doping,” University of Rennes 1, 2012.
- [10] A. Hruby, “Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA,” *J. Phys. B*, pp. 1187–1193, 1972.
- [11] J. Heo, J. K. Park, and Y. S. Kim, “Infrared transmitting Cd-As-Ge-I glasses,” 1994.
- [12] X. . Wang, X. . Zhao, Z. . Wang, H. . Guo, S. . Gu, J. . Yu, C. . Liu, and Q. . Gong, “Thermal and optical properties of GeS_2 -based chalcogenide glasses,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 110, no. 1, pp. 38–41, Jun. 2004.
- [13] G. Dong, H. Tao, X. Xiao, C. Lin, X. Zhao, and S. Gu, “Study of thermal and optical properties of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ chalcogenide glasses,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 10, pp. 1804–1810, Oct. 2007.
- [14] J. O. Dimmock, “Infrared detectors and applications,” *J. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 255–309, May 1972.
- [15] M. I. Mitkova and Z. Bontschewamladenova, “Glass-formation in system Ge-Se-Ga,” *Dokl. Na Bolg. Akad. Na Nauk.*, vol. 28, no. 2, pp. 189–192, 1975.
- [16] A. Giridhar and S. Mahadevan, “Chemical ordering in Ge-Ga-Se glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 126, pp. 161–169, 1990.

- [17] M. Xilai, Z. Mingli, Y. Peihong, and G. Fuxi, "Study on Ge-Ga-X (X=S,Se) glass systems," *Collect. Pap. XIV Int. Congr. Glass New Dehli*, p. 118, 1986.
- [18] G. Dong, H. Tao, S. Chu, X. Xiao, S. Wang, X. Zhao, and Q. Gong, "Structural dependence of ultrafast third-order optical nonlinearity of Ge-Ga-Ag-S chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, no. 2–9, pp. 440–444, Jan. 2008.
- [19] F. Gan, "New glass-forming systems and their practical application," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 123, pp. 385–399, 1990.
- [20] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H. Ma, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M. R. Riley, and J. H. Simmons, "Recent advances in chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 345–346, pp. 276–283, Oct. 2004.
- [21] M. Poulain, "Halide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 56, pp. 1–14, 1983.
- [22] S. S. Flaschen, D. Pearson, and W. Northover, "Low Melting Sulfide-Halogen Inorganic Glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 219, 1960.
- [23] J. Lucas and X. H. Zhang, "The chalcogen glasses, a new family of infrared transmitting materials. Glasses un the systems Te-Cl and Te-Cl-S," *Mater. Res. Bull.*, vol. 21, pp. 871–876, 1986.
- [24] X. H. Zhang, H. L. Ma, G. Fonteneau, and J. Lucas, "Improvement of tellurium halide glasses for IR fiber optics," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 140, pp. 47–51, 1992.
- [25] L. Calvez, P. Lucas, M. Rozé, H. L. Ma, J. Lucas, and X. H. Zhang, "Influence of gallium and alkali halide addition on the optical and thermo-mechanical properties of $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ glass," *Appl. Phys. A*, vol. 89, no. 1, pp. 183–188, Aug. 2007.
- [26] L. S. Griscom, J.-L. Adam, and K. Binnemans, "Optical study of halide modified sulfide glasses containing neodymium ions," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 256&257, pp. 383–389, 1999.
- [27] A. Michel and J. Bénard, *Chimie minérale*. 1964.
- [28] Y. S. Tver'Yanovich, V. V. Aleksandrov, I. V. Murin, and E. G. Nedoshovenko, "Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcohalide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 256, pp. 237–241, 1999.
- [29] J. Le Person, "Verres de sulfures: spectroscopie des ions de terres-rarees, fibres microstructurées et nouvelles compositions," Université Rennes 1, 2005.
- [30] Y. Ledemi, L. Calvez, M. Rozé, X.-H. Zhang, B. Bureau, M. Poulain, and Y. Messaddeq, "Totally visible transparent chloro – sulphide glasses based on $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2 - \text{CsCl}$," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 12, pp. 3751–3755, Dec. 2007.
- [31] T. Petkova, Y. Nedevaa, and P. Petkova, "Compositional trends of the properties in chalcogenide Ge-Se-Ga glasses," *J Optoelectron. Adv Mater*, vol. 3, pp. 855–60, 2001.

- [32] J. A. Duffy, "Trends in energy gaps of binary compounds: an approach based upon electron transfer parameters from optical spectroscopy," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 13, no. 16, p. 2979, 1980.
- [33] M. P. Hehlen, B. L. Bennett, A. Castro, D. J. Williams, S. C. Tornga, and R. E. Muenchausen, "Synthesis and optical properties of $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-CsCl}$ glasses," *Opt. Mater.*, vol. 32, no. 4, pp. 491–499, Feb. 2010.
- [34] P. Masselin, D. Coq, L. Calvez, E. Petracovschi, E. Lépine, E. Bychkov, and X. Zhang, "CsCl effect on the optical properties of the $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ base glass," *Appl. Phys. A*, vol. 106, no. 3, pp. 697–702, Mar. 2012.
- [35] M. Jensen, M. M. Smedskjaer, W. Wang, G. Chen, and Y. Yue, "Aging in chalcogenide glasses: Origin and consequences," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, no. 1, pp. 129–132, Jan. 2012.
- [36] T. Haizheng, Z. Xiujian, J. Chengbin, Y. Hui, and M. Shun, "Raman scattering studies of the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ glassy system," *Solid State Commun.*, vol. 133, no. 5, pp. 327–332, Feb. 2005.
- [37] Y. Ledemi, B. Bureau, L. Calvez, M. L. Floch, M. Rozé, C. Lin, X. H. Zhang, M. Allix, G. Matzen, and Y. Messaddeq, "Structural Investigations of Glass Ceramics in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ System," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 44, pp. 14574–14580, Nov. 2009.
- [38] C. Lin, L. Calvez, B. Bureau, Y. Ledemi, Y. Xu, H. Tao, X. Zhang, and X. Zhao, "Controllability study of crystallization on whole visible-transparent chalcogenide glasses of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ system," *J. Optoelectron. Av. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 1684–1691, Aug. 2010.

Chapitre 3

Etude des deux verres $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$
et $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$

Sommaire

1. Introduction	62
2. Spécifications requises	62
3. Choix de compositions vitreuses stables dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$	64
4. Propriétés mécaniques	70
4.1. Mesure de dureté	70
4.2. Module d'élasticité	71
4.3. Ténacité	73
5. Propriétés optiques	74
5.1. Transmissions des verres	74
5.2. Indices de réfraction linéaire	76
5.2.1. Mesure des indices par spectrophotométrie	76
5.2.2. Mesure par ellipsométrie	78
5.2.3. Mesure des indices de réfraction par la méthode « m-line »	80
5.2.4. Mesure des indices par méthode Littrow	81
6. Dispersion chromatique	84
7. Variation de l'indice en fonction de la température (dn/dT)	86
7.1. Description des manipulations	86
7.2. Fonctionnement	87
7.2.1. Coefficients de dilatation (par interférences à deux ondes)	87
7.2.2. Variations du chemin optique (interférences à ondes multiples)	89
7.2.3. Coefficients thermo-optiques	90
7.2.4. Résultats de mesure	90
8. Mise en forme par pressage à chaud	92
9. Conclusion	95

1. Introduction

Les verres de chalcogénures, connus pour leur grande transparence dans l'infrarouge, leur indice de réfraction élevé et leur propriété viscoplastique permettant une mise en forme par moulage, sont utilisés dans des systèmes infrarouges [1]–[3]. Pour la recherche de nouveaux matériaux vitreux transparents du visible jusqu'à l'infrarouge thermique en bande 8-12 μm , cette famille de verres constitue le point de départ de cette recherche avec les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ et $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$ présentés précédemment. Ces deux systèmes ont démontrés des propriétés optiques intéressantes, plus particulièrement au niveau de leur fenêtre de transmission. Dans ce chapitre, les spécifications requises pour le développement d'optiques multi-spectrales sont détaillées (notamment propriétés optiques, thermiques et mécaniques) puis une étude thermique de certaines compositions vont permettre de sélectionner des verres avec une bonne stabilité vis-à-vis de la cristallisation. Les propriétés optiques (indices de réfraction en fonction de la température ou de la longueur d'onde incidente) de ces verres stables seront mesurées. L'aptitude de ces verres à la mise en forme par moulage sera également étudiée.

2. Spécifications requises

En fonction des futures applications envisagées, un certain nombre de caractéristiques ont été spécifiées par notre partenaire industriel Thales Angénieux pour les verres multi-spectraux à développer. Le Tableau 3.1 ci-dessous présente les caractéristiques de départ de la nouvelle composition qui sera issue des systèmes $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$ ou $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ en comparaison du verre 72 GeSe_2 - 18 Ga_2Se_3 - 10 CsI développé lors de travaux précédents par Mathieu Rozé [4]. Les propriétés mécaniques et optiques des nouvelles compositions y sont détaillées.

Tableau 3.1 : Spécifications données par Thales Angénieux

Paramètre	Unité	Valeur $72\text{GeSe}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$	Valeur nouvelles compositions issues des systèmes $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$ ou $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$
Propriétés mécaniques			
Dureté Vickers	HV	174	> 100
Module d'Young	GPa	19,2	> 15
Module de cisaillement	GPa	7,6	> 5
Coefficient de Poisson	/	0,27	0,25 à 0,35
Coefficient de dilatation	10^{-6}K^{-1}	17	< 22
Ténacité	$\text{Mpa.m}^{1/2}$	0,223	> 0,2
Propriétés optiques			
Début de transmission	μm	0,65	De 0,5 à 0,55
Fin de transmission	μm	14	11,5 à 13
Transmission sur témoins d'épaisseur 4mm	%	3-5 μm : $T_{\text{moy}} > 98$ 7,5-12 μm : $T_{\text{moy}} > 98$	0,55 à 1,7 μm $T_{\text{moy}} > 97$ 3-5 μm : $T_{\text{moy}} > 98$ 7,5-12 μm : $T_{\text{moy}} > 98$
Indice de réfraction 10 μm	/	2,2667 +/-1.10 ⁻⁴	> 1,8
Propriétés diverses			
Aptitude au moulage	/	Oui	Oui
Diamètre maximal applicable	mm	50	> 30

La stabilité thermique contre la cristallisation des verres développés dans cette étude va être étudiée par une analyse thermique pour différentes compositions vitreuses du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$. Avec une bonne stabilité thermique, il est possible de synthétiser des verres de diamètres adéquats pour les applications optiques (dans notre cas, un diamètre de 30mm doit être obtenu). La possibilité de mouler une optique est aussi liée à la stabilité du matériau vitreux afin d'éviter toute cristallisation.

Les propriétés mécaniques des verres de chalcogénures ont été évaluées par rapport aux spécifications requises pour une application en tant qu'optique infrarouge. Ces verres de chalcogénures possèdent généralement des propriétés mécaniques relativement faibles [3], [5].

Cependant, il est possible de les améliorer en faisant croître une phase cristalline de façon homogène dans la matrice vitreuse et ainsi obtenir des vitrocéramiques transparentes [6].

Pour les applications multi-spectrales, les propriétés optiques des matériaux restent les critères majeurs de sélection. Ont ainsi été spécifiées les limites de transparence, les valeurs des indices de réfraction et de dispersion des verres. La transmission doit ainsi s'étendre de 0,55 à 11,5 μm pour permettre d'avoir des matériaux utilisables pour une fusion des images du visible, du SWIR et du LWIR. L'indice de réfraction ne doit pas être trop faible et les valeurs des dispersions pour les différents verres synthétisés doivent être assez différentes entre elles. En effet, l'association de verres très dispersifs et peu dispersifs permet de corriger les aberrations chromatiques plus facilement en réalisant des doublets achromatiques [7], [8]. Pour une utilisation en imagerie bi-bande (SWIR + LWIR ou Visible + LWIR), un minimum de trois matériaux est généralement utilisé pour corriger les aberrations chromatiques et pour assurer une imagerie de bonne qualité. Il a précédemment été remarqué que peu de matériaux couvrent l'ensemble des bandes (visible, SWIR et LWIR). En association avec le matériau ZnS, les verres développés dans cette étude devront donc posséder des dispersions différentes dans les bandes à exploiter pour pouvoir corriger efficacement les aberrations chromatiques.

Pour la suite de ces travaux, la spécification du début de transmission dans le visible est fixée à 0,55 μm . Ce paramètre va diriger les recherches vers des synthèses dans le système à base de soufre GeS₂-Ga₂S₃-CsCl plutôt que celui à base de sélénium GeSe₂-Ga₂Se₃-CsI qui présente une transparence plus restreinte dans le visible.

3. Choix de compositions vitreuses stables dans le système GeS₂-Ga₂S₃-CsCl

La stabilité thermique contre la cristallisation du verre est un paramètre primordial. Le système GeS₂-Ga₂S₃-CsCl représenté sur la Figure 3.1 possède un grand domaine vitreux. Un certain nombre de compositions, spécifiquement choisies dans le centre de ce domaine avec un taux de CsCl de 10 à 15%, ont été étudiées pour déterminer des compositions stables vis-à-vis de la cristallisation. Cette stabilité est nécessaire pour élaborer des verres de grandes tailles et pour assurer une mise en forme par pressage à chaud sans cristallisation. Le taux de CsCl incorporé dans ces verres est limité à 15 mol% pour garder une résistance chimique suffisante face à la corrosion pour des applications industrielles.

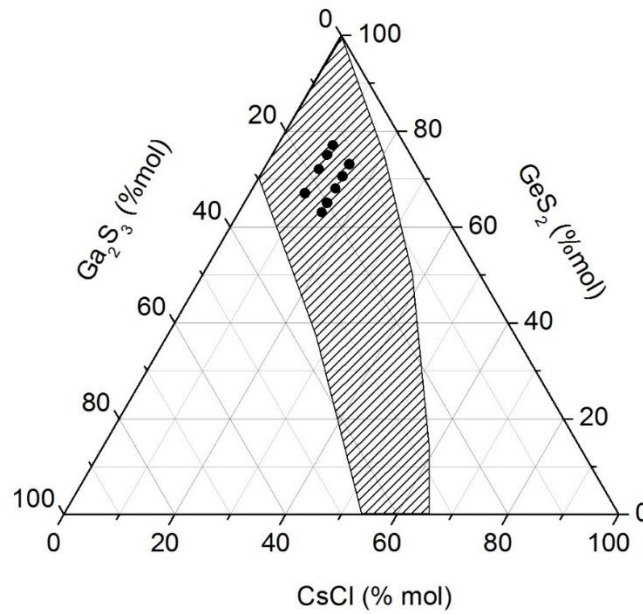


Figure 3.1: Système vitreux GeS₂-Ga₂S₃-CsCl

La stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation d'un verre est généralement supérieure dans le centre du domaine vitreux, le verre présentant alors un grand ΔT , différence entre la température de cristallisation et la température de transition vitreuse. Partant de ce postulat, neuf compositions ont été caractérisées et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.2. Cinq compositions (en caractère gras dans le tableau) possèdent des valeurs de ΔT très grand ($>150^{\circ}\text{C}$).

Tableau 3.2: propriétés des deux séries de 10 et 15% de CsCl

Composition (% mol)			T_g ($^{\circ}\text{C}$) ± 2 $^{\circ}\text{C}$	T_x ($^{\circ}\text{C}$) ± 2 $^{\circ}\text{C}$	ΔT ($^{\circ}\text{C}$) ± 4 $^{\circ}\text{C}$
GeS ₂	Ga ₂ S ₃	CsCl			
77	13	10	397	492	95
75	15	10	391	545	154
72	18	10	395	540	145
67	23	10	402	515	113
73	12	15	375	506	131
70,5	14,5	15	368	534	166
68	17	15	376	537	161
65	20	15	376	541	165
63	22	15	377	537	160

Les trois compositions : 70,5GeS₂-14,5Ga₂S₃-15CsCl, 68GeS₂-17Ga₂S₃-15CsCl et 63GeS₂-22Ga₂S₃-15CsCl cristallisent au centre de l'échantillon pour des diamètres supérieurs à 25mm. La Figure 3.2 montre l'exemple de la composition 63GeS₂-22Ga₂S₃-15CsCl avec une cristallisation au centre du verre. Ce type de cristallisation non homogène et non maîtrisée

engendre une diffusion aux faibles longueurs d'onde (diffusion de Mie) qui ne permet pas d'exploiter la totalité du domaine de transparence.

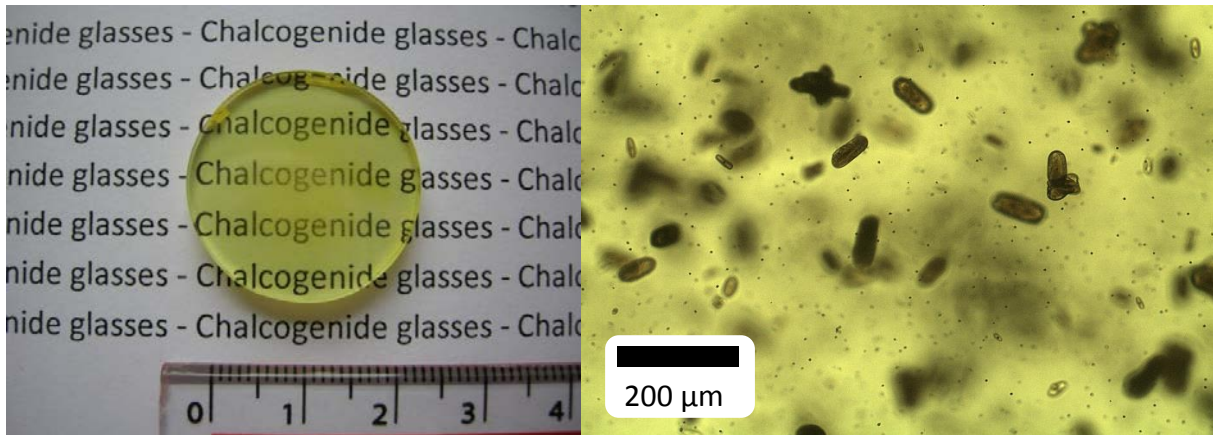


Figure 3.2 : Exemple de cristallisation à cœur pour la composition $63\text{GeS}_2\text{-}22\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$

Ainsi, selon les résultats précédents, le seul critère de stabilité basé sur un grand ΔT n'est pas suffisant pour permettre la synthèse de verres de grand diamètre ($>25\text{mm}$). Pour aller plus loin, la dynamique thermique de cristallisation doit être prise en compte aux travers d'essais plus poussés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Un profil spécifique de traitement thermique a ainsi été mis en place. Une première étape consiste à chauffer notre échantillon à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusque $T_x + 15^\circ\text{C}$, puis redescendre en température jusque 200°C et chauffer une nouvelle fois jusque $T_x + 15^\circ\text{C}$. Les résultats DSC des Figure 3.3 et Figure 3.4 sont présentés avec un offset pour plus de clarté.

Des comportements très différents résultent de cette analyse. Dans un premier cas (Figure 3.3) le verre $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ est étudié. Durant la première montée en température, la transition vitreuse du verre ainsi que le début du pic de cristallisation (T_x) sont observés. Ces phénomènes démontrent le comportement typique d'un verre. Dans la seconde partie, la température descend jusque 200°C . Lors de la seconde montée en température, la T_g et la T_x sont observables, cependant la forme du pic de cristallisation est plus marquée que pour le premier segment. Ce dernier segment confirme par la présence de T_g et T_x que l'échantillon est toujours dans l'état vitreux. Le verre contient cependant des nucleis après le traitement thermique 1. Le procédé de cristallisation est clairement un mécanisme en deux étapes avec une étape de nucléation suivie d'une croissance de ces cristaux.

En comparant la différence de capacité calorifique avant et après la transition vitreuse pour les segments 1 et 3 de la Figure 3.3, la différence est comparable. Il est raisonnable de conclure que la quantité de la phase vitreuse ne change pas significativement avant et après l'étape 1. Ceci indique que le fait de chauffer le verre même 15°C au-dessus de la température de cristallisation n'induit pas de cristallisation notable. Ce verre peut donc être considéré comme très stable vis-à-vis de la cristallisation.

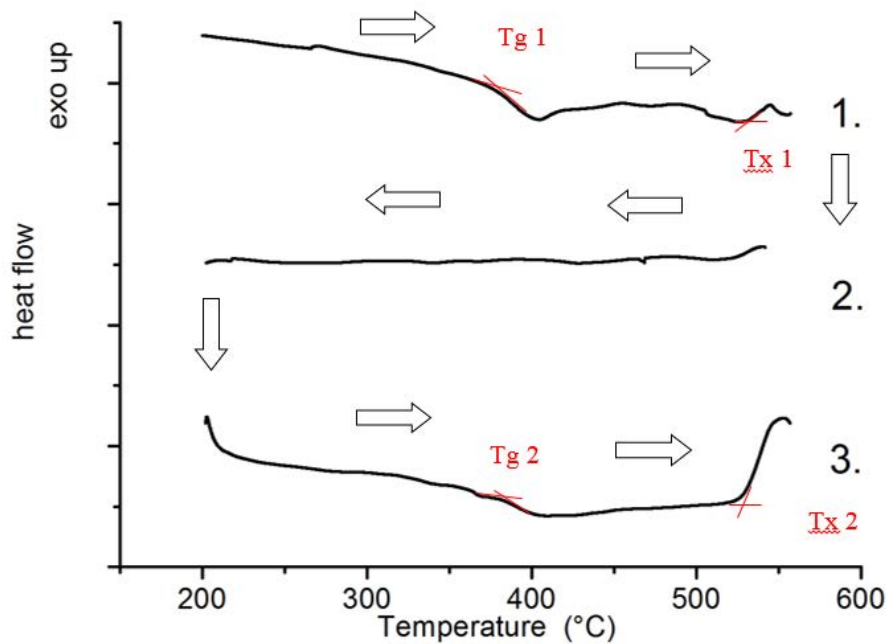


Figure 3.3 : Analyse par DSC du verre $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$

Le même traitement thermique a été appliqué pour le verre $70,5\text{GeS}_2\text{-}14,5\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ et les résultats sont présentés sur la Figure 3.4. Sur le premier segment, une transition vitreuse et une température de cristallisation sont clairement identifiables. Par contre, les deux segments suivants présentent des phénomènes très différents de ceux observés précédemment. La seconde rampe en température présente un pic exothermique à 357°C qui semble démontrer une transition de phase cristalline tandis que pour la dernière rampe en température, un pic endothermique est présent à 366°C correspondant vraisemblablement à cette même transition de phase dans une direction inversée. La signature d'une transition vitreuse n'est pas observée indiquant clairement qu'il n'y a plus de phase vitreuse après la première rampe en température.

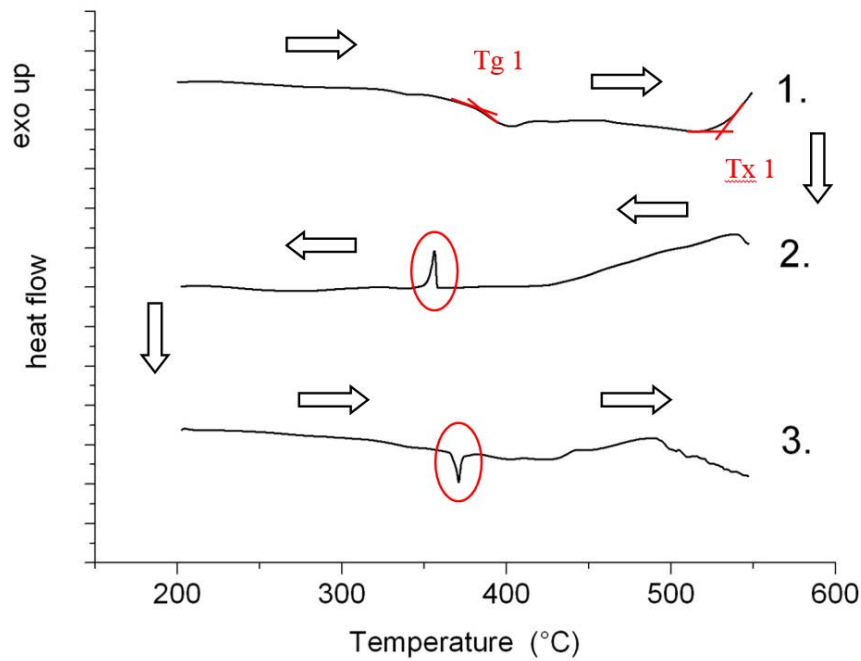


Figure 3.4 : Analyse par DSC du verre $70,5\text{GeS}_2\text{-}14,5\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$

Il est intéressant de voir que le verre $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ possède une différence ΔT de 154°C tandis que pour la composition $70,5\text{GeS}_2\text{-}14,5\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$, cet écart est de 166°C . Cependant, les expériences précédentes démontrent clairement que le premier verre est bien plus stable que le second. Ces tests mettent en avant l'importance de la cinétique de cristallisation pour déterminer la stabilité d'un verre. Une tentative de synthèse de cette composition avec 15% de CsCl pour un diamètre de 50mm a été faite au laboratoire. Une coupe transversale du barreau obtenu est montrée sur la Figure 3.5 ci-dessous, le cœur du verre est totalement cristallisé, seuls les bords du barreau sont vitreux. L'épaisseur de l'ampoule de silice et la mauvaise conductivité thermique du verre démontrent que pour un diamètre de grande taille, la stabilité du verre doit être suffisante pour éviter tout risque de cristallisation.



Figure 3.5 : Synthèse du verre $70,5\text{GeS}_2\text{-}14,5\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ en diamètre 50mm

Suivant ce même mode opératoire décrit ci-dessus, la Figure 3.6 démontre la stabilité d'une autre composition vitreuse : $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$.

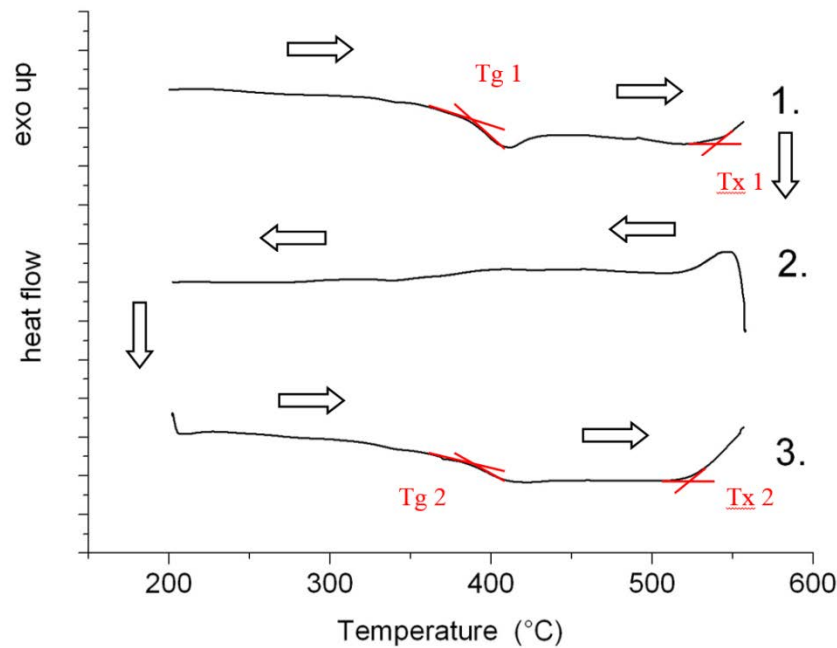


Figure 3.6 : Analyse par DSC du verre $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$

A la suite de ces mesures, les deux verres stables sélectionnés pour la suite de l'étude sont : $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ et $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$. La Figure 3.7 ci-dessous présente des synthèses réalisées en diamètre 10mm, 25mm et 50mm pour ces deux compositions. L'ensemble de ces verres ont été visuellement inspectés et présentent de bonnes homogénéités.

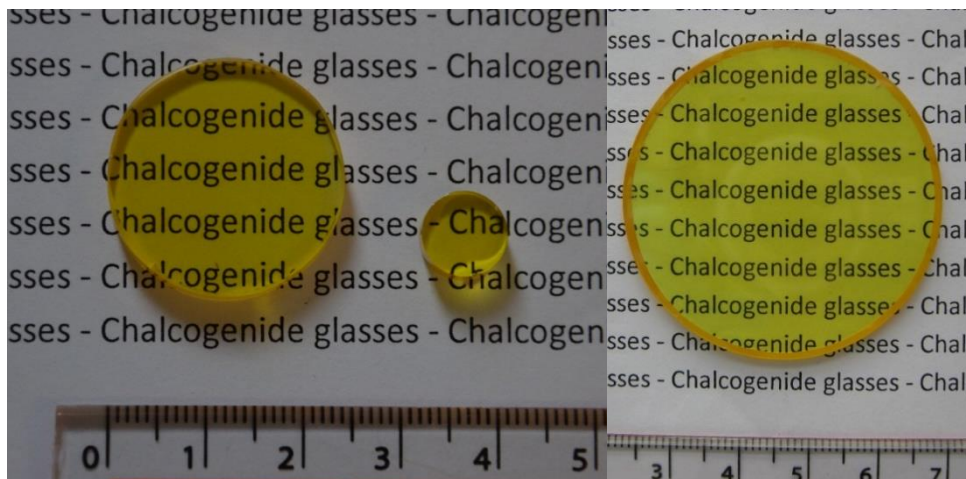


Figure 3.7 : Verres de compositions $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ (image de gauche en diamètres 10 et 25mm) et $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ (image de droite en diamètres 50mm)

4. Propriétés mécaniques

4.1. Mesure de dureté

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui, c'est-à-dire sa résistance à la déformation. Cette propriété est mesurable selon différentes méthodes. La méthode d'indentation utilisée dans ces travaux est la plus répandue. Elle consiste à presser un objet de grande dureté et de géométrie connue contre la surface de l'échantillon testé. Différentes géométries d'indenteurs (poinçon qui permet la mesure) définissent plusieurs échelles de mesures. Dans cette étude, c'est la dureté Vickers qui a été mesurée.

Pour procéder à la mesure, une surface plane d'un échantillon a été polie. L'indenteur vient ensuite déformer le verre sous une force constante pendant un temps t . Pour la méthode Vickers, l'indenteur a une pointe pyramidale (normalisée : angle au sommet entre deux faces vaut 136°) en diamant de base carrée. Ces essais ont été réalisés à l'aide d'un duromètre Matzuzawa MXT70. Les essais réalisés dans cette étude sont appelés essais de microdureté. En effet, l'empreinte réalisée sur l'échantillon mesure quelques dizaines de micromètres de côté. Cette empreinte et les fissures engendrées par l'indenteur sont présentées sur la Figure 3.8, les longueurs $2a$ et $2c$ sont ainsi mesurées à l'aide d'un microscope intégré à l'appareil.

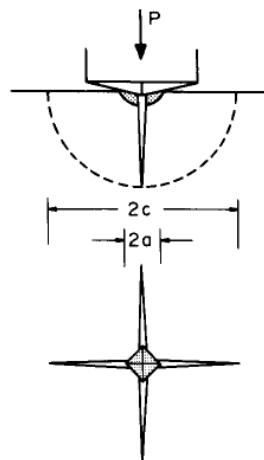


Figure 3.8 : Empreinte et fissures liées au test de micro-dureté Vickers [9]

Pour nos échantillons, une masse de 100g durant 5 secondes a été appliquée sur une surface plane préalablement polie. Les mesures ont été répétées dix fois à différents endroits de l'échantillon pour obtenir une valeur moyenne représentative de la composition. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau de la Figure 3.9. En gras, les deux compositions ayant une bonne stabilité démontre des duretés de 188 et 182 HV pour $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ et $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ respectivement. Ces valeurs sont au-dessus de 100 HV soit une valeur nettement supérieure aux spécifications mécaniques recommandées. De plus, comparée à la composition $72\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$ de dureté 172 HV dans le système sélénium, cette

valeur est légèrement plus haute. En complément de ces deux échantillons, des mesures ont été effectuées sur quatre échantillons avec une augmentation en chlorure de césium $(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{CsCl}_x$ avec $x = 0, 5, 10$ et 15 . La dureté de ces échantillons baisse lorsque la proportion en chlorure de césium augmente.

Compositions	Vickers ($\pm 2 \text{ Hv}$)	Meyer ($\pm 2 \text{ Hm}$)
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)$	210	113
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}\text{CsCl}_5$	198	107
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}\text{CsCl}_{10}$	185	100
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}\text{CsCl}_{15}$	177	95
$75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$	188	101
$65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$	182	98

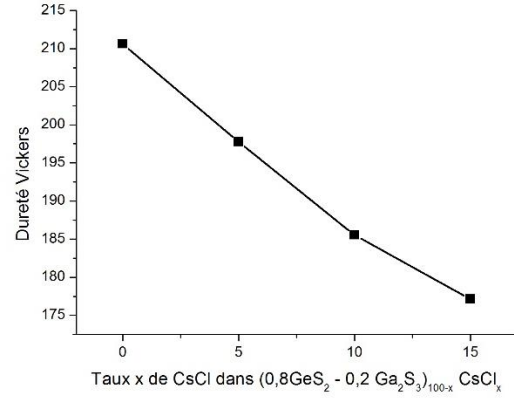


Figure 3.9 : Mesure de dureté Vickers et Meyer

Pour l'ensemble de ces mesures, la dureté Meyer a aussi été calculée. Cette autre technique de mesure utilise un indenteur de forme sphérique. Le calcul de cette dureté est effectué à partir de la formule suivante :

$$H_m = \frac{P}{2a^2} \text{ et } H_v = 1,854 \times H_m \quad (3.1)$$

Avec P la charge appliquée (N) par l'indenteur et $2a$ la longueur de la diagonale de l'indentation (m). Les résultats des calculs apparaissent dans la Figure 3.9. L'évolution de ce paramètre est bien sûr la même que pour la dureté Vickers précédemment mesurée. Le calcul de ces valeurs de dureté va permettre d'estimer la valeur de la ténacité de nos verres dans le paragraphe 4.3 suivant.

4.2. Module d'élasticité

Les modules élastiques de différents verres ont été caractérisés par échographie ultrasonore en utilisant la méthode pulse-écho. Cette méthode non destructive correspond à l'étude des signaux ultrasonores dans le matériau. L'étude de la vitesse de propagation des ondes acoustiques longitudinales et transversales dans le matériau permet de déterminer ses propriétés élastiques [10]. L'onde générée à partir d'un transducteur piézoélectrique va se propager dans le verre et être réfléchi sur la face opposée de l'échantillon. La présence de liaisons élastiques au sein d'un matériau provoque un retard temporel dans la réponse qui va évoluer selon la distance parcourue. Selon la rigidité des liaisons composant le matériau, la vitesse de propagation va être modifiée. L'intervalle de temps entre deux échos successifs est mesuré et permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales.

Dans le matériau vitreux, il est ainsi possible de déterminer le module d'Young E (constante résultant du rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte), le module de cisaillement G (matrice de coefficients qui relie à l'aire variable, une contrainte tangentielle appliquée sur une monocouche à la déformation correspondante) et le coefficient de Poisson ν (caractérisant la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué) à partir de la vitesse de propagation des ondes selon les formules suivantes :

$$E = \rho \left(\frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\left(\frac{V_L^2}{V_T^2}\right) - 1} \right) \quad (3.2)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (3.3)$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (3.4)$$

Avec ρ : la masse volumique du matériau (g/cm^3), V_L et V_T : les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales (m.s^{-1}), E : le module d'Young (Pa), G : le module de cisaillement (Pa) et ν : le coefficient de poisson (sans unité).

Une étude de plusieurs verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ pour les compositions $(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{CsCl}_x$ avec $x = 0, 5, 10$ et 15 a permis d'étudier l'évolution des différents modules élastiques lorsqu'un halogénure d'alcalin est incorporé dans un verre de sulfure. La Figure 3.10 ci-dessous montre qu'il y a une baisse du module d'Young et de cisaillement lorsque la proportion de CsCl est augmentée. Il a précédemment été mis en avant que l'incorporation du CsCl dans la matrice vitreuse $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ engendre une baisse de réticulation du réseau vitreux [11]. Cette évolution semble expliquer cette baisse du module d'Young et du module de cisaillement [12].

Compositions	Module d'Young ($\pm 1,5 \text{ GPa}$)	Module de cisaillement ($\pm 1 \text{ GPa}$)
(0,8GeS ₂ -0,2Ga ₂ S ₃)	23,8	9,4
(0,8GeS ₂ -0,2Ga ₂ S ₃) ₉₅ CsCl ₅	21,9	8,7
(0,8GeS ₂ -0,2Ga ₂ S ₃) ₉₀ CsCl ₁₀	20,6	8,1
(0,8GeS ₂ -0,2Ga ₂ S ₃) ₈₅ CsCl ₁₅	19,0	7,4
75GeS₂-15Ga₂S₃-10CsCl	19,9	7,8
65GeS₂-20Ga₂S₃-15CsCl	20,0	7,8

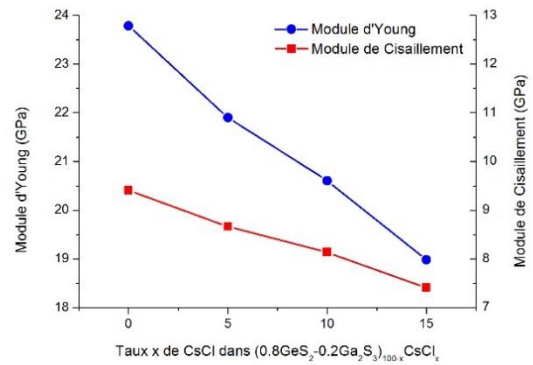


Figure 3.10 : Evolution du module d'Young et du Module de Cisaillement en fonction du taux de CsCl dans la composition (0,8GeS₂-0,2Ga₂S₃)_{100-x}CsCl_x

Le coefficient de Poisson a aussi été déterminé pour cette série de verre et sa valeur est de 0,26 pour l'ensemble des verres. Il n'y a donc pas d'augmentation de volume pour les verres plus riches en CsCl lorsque ceux-ci sont étirés.

Pour la Figure 3.10, les valeurs des propriétés mécaniques des deux verres stables (75GeS₂-15Ga₂S₃-10CsCl et 65GeS₂-20Ga₂S₃-15CsCl) sont notées en gras. Ces deux compositions possèdent des critères satisfaisant les spécifications requises avec un module d'Young supérieur à 15GPa, un module de cisaillement supérieur à 5GPa et un coefficient de Poisson compris entre 0,25 et 0,35. On peut aussi remarquer que ces deux compositions possèdent des propriétés mécaniques très proches.

4.3. Ténacité

La ténacité (Kc) caractérise le comportement d'un matériau à la rupture en présence d'une fissure. Cette notion est utilisée dans le cas de matériaux isotropes, ce qui est le cas de nos échantillons vitreux. La ténacité des verres peut être extraite des mesures d'indentations [13] selon la relation suivante :

$$Kc = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \quad (3.5)$$

Avec Kc : ténacité par indentation en MPa.m^{1/2}, E : le module d'Young en GPa, H : la dureté Meyer en GPa, P : la charge d'indentation (N) et C : la demi-longueur de fissure (m). Pour déterminer la ténacité de notre matériau, une conversion de la dureté Vickers mesurée précédemment en dureté Meyer est nécessaire. Les valeurs de ténacité des verres ont été calculées à partir de la formule précédente et sont rassemblées dans le Tableau 3.3. Avec un ajout croissant de CsCl dans la matrice vitreuse 0,8GeS₂-0,2Ga₂S₃, la ténacité du verre va augmenter.

Tableau 3.3 : Ténacités calculées des compositions $(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{CsCl}_x$ avec $x = 0, 5, 10$ et 15

Compositions	Ténacité ($\pm 0.01\text{MPa.m}^{1/2}$)
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)$	0,217
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}\text{CsCl}_5$	0,235
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}\text{CsCl}_{10}$	0,262
$(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}\text{CsCl}_{15}$	0,474

La Figure 3.11 ci-dessous montre l'évolution de ce paramètre en fonction de la teneur en CsCl. Pour un grossissement identique, les clichés réalisés montrent la diminution de l'empreinte de l'indenteur en fonction de l'ajout de CsCl dans la matrice $0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3$. Généralement, la valeur de ténacité d'un matériau est inversement proportionnelle à sa dureté. Dans notre cas, il est bien vérifié que pour une proportion de CsCl augmentée, la dureté du matériau baisse et la ténacité augmente. Sur les différentes photos, les fissures sont moins visibles pour les compositions les plus riches en CsCl.

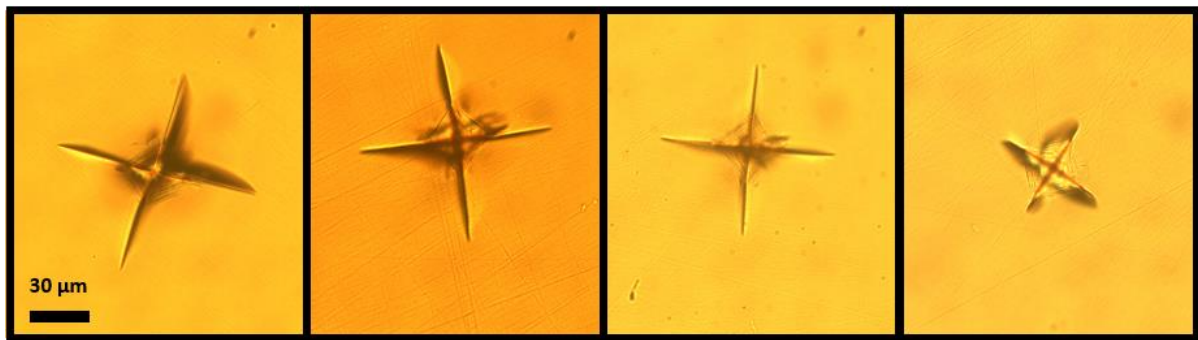


Figure 3.11 : Duretés Vickers des verres (compositions $(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{CsCl}_x$ avec de gauche à droite $x=0, 5, 10$ et 15)

5. Propriétés optiques

5.1. Transmissions des verres

Les propriétés optiques ont été mesurées pour les deux compositions ($75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ et $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$) qui possèdent une bonne stabilité vis-à-vis de la cristallisation. La Figure 3.12 ci-dessous présente la fenêtre optique du verre $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ après polissage. La transparence du verre s'étend de $0,5$ à $11\mu\text{m}$. Cette composition présente donc bien une transmission qui s'étend du visible à l'infrarouge thermique comme requis. Cependant, il reste une bande d'absorption importante centrée à $9\mu\text{m}$ correspondant à la signature des liaisons Si-O qui est le résultat d'une synthèse à haute température et d'une réaction de verre avec l'ampoule de silice [14].

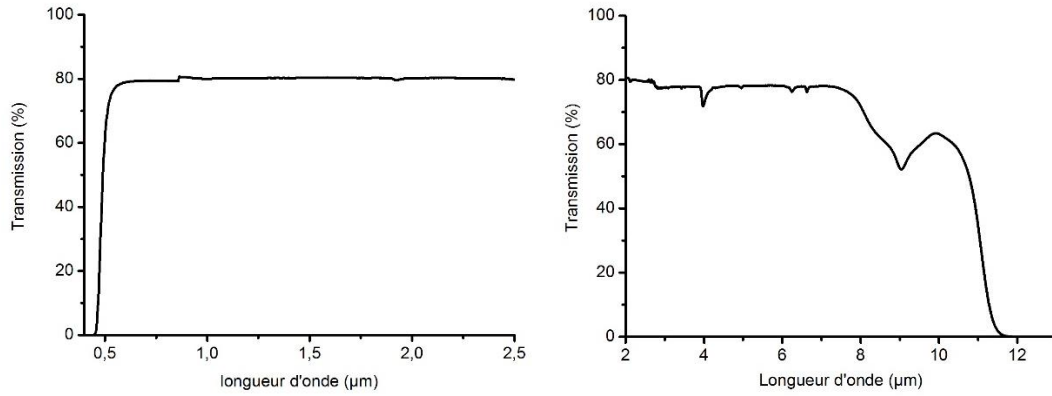


Figure 3.12 : Transmission du verre $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ (épaisseur : 4mm)

Sur la Figure 3.13, les transmissions des deux verres sont comparées dans les régions de coupure. D'un côté, la composition $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ possède une transparence visible améliorée. D'un autre côté, dans le domaine infrarouge, cette composition possède une transparence légèrement plus faible, l'évolution du ratio $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{GeS}_2$ et l'augmentation du taux de CsCl semble être à l'origine de ces effets. Le ratio $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{GeS}_2$ a changé entre ces deux compositions passant de 0,31 à 0,20 pour les compositions $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ et $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ respectivement. Selon l'étude du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ par X.F. Wang et Al, le band-gap optique va s'élargir jusqu'au ratio 0,25 puis se rétrécir pour des ratios $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{GeS}_2$ supérieurs [15]. Avec les valeurs de nos échantillons légèrement supérieures et inférieures à 0,25, la contribution du ratio $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{GeS}_2$ n'est pas clairement mise en évidence.

Cependant, l'augmentation des taux de Ga_2S_3 et de CsCl dans la matrice vitreuse va induire une augmentation du nombre de tétraèdres $\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x$ dispersés dans la matrice vitreuse [11]. Avec ce changement de structure, le nombre moyen de liaisons Ga-S va décroître en faveur des liaisons Ga-Cl. Selon des résultats précédents, les différences entre les électronégativités des deux éléments formant les liaisons sont de 0,77 pour Ga-S et 1,35 pour Ga-Cl [16]. Elles sont significativement plus élevées que celles des liaisons Ge-S et Ge-Cl respectivement. Ces valeurs expliquent l'augmentation globale de la différence d'électronégativité lorsque les taux de CsCl et Ga_2S_3 sont incorporés dans de plus grandes proportions. Cette augmentation de la différence d'électronégativité au sein du matériau induit un décalage de la transparence dans le visible vers les courtes longueurs d'onde.

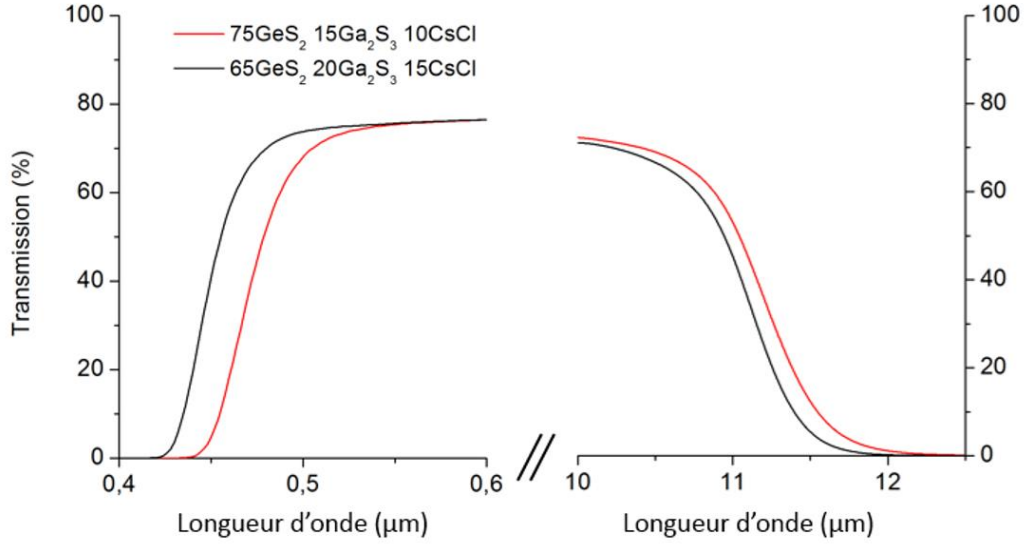


Figure 3.13 : Différence entre les transmissions des deux verres (épaisseur : 2mm)

5.2. Indices de réfraction linéaire

Pour caractériser les propriétés optiques d'un verre, outre la transmission, l'indice de réfraction est indispensable pour définir le comportement de la lumière lorsqu'elle se propage dans un milieu et à l'interface de deux milieux différents. La valeur de cet indice est liée à la vitesse de la lumière dans le milieu et dans le vide selon la relation ci-dessous :

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.6)$$

Avec c la vitesse de la lumière dans le vide en m.s^{-1} et v la vitesse de la lumière dans le milieu en m.s^{-1} . La connaissance de l'indice du matériau en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident est indispensable pour élaborer un système optique. L'indice va en effet varier selon la longueur d'onde incidente mais aussi selon la température du matériau. L'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde peut être mesuré selon différentes techniques. Selon ces techniques, la précision et la gamme spectrale mesurée diffèrent. Dans cette étude, la spectrophotométrie, l'ellipsométrie, les techniques « m-line » et Littrow seront développées pour les deux compositions stables sélectionnées précédemment.

L'étude des indices dans le visible ou le proche infrarouge est possible grâce à la méthode « m-line » et la spectrophotométrie. Dans le domaine infrarouge, les valeurs des indices vont être déterminées par ellipsométrie et technique de Littrow. La dispersion ou contrainte des verres peut ensuite être étudiée à partir de ces différentes mesures optiques.

5.2.1. Mesure des indices par spectrophotométrie

Une première méthode permet de mesurer les indices de réfraction des verres par mesure de la transmission et réflexion du verre. Les deux flux (flux réfléchis Φ_R et flux transmis Φ_T) peuvent être mesurés pour un échantillon sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050. Ces grandeurs permettent de mesurer la réflectivité du matériau et de déterminer l'indice de

réfraction du verre [17]. Cette méthode permet de mesurer l'indice avec une précision de l'ordre de $\pm 0,05$ pour des verres de petites tailles avec 2 faces parallèles polies. Les interactions entre l'onde lumineuse et l'échantillon peuvent être expliquées selon une approche géométrique et photométrique pour une onde incohérente (c'est-à-dire ayant une longueur de cohérence L_c très inférieure à l'épaisseur de l'échantillon d'où une absence d'interférences). Le développement de cette approche est détaillé en annexe 1. Les expressions des quantités mesurées sont détaillées sur la Figure 3.14 pour un matériau mesuré dans sa zone de transparence (coefficient d'extinction $k=0$) et un indice de l'air égal à 1 pour le milieu 1 et 2.

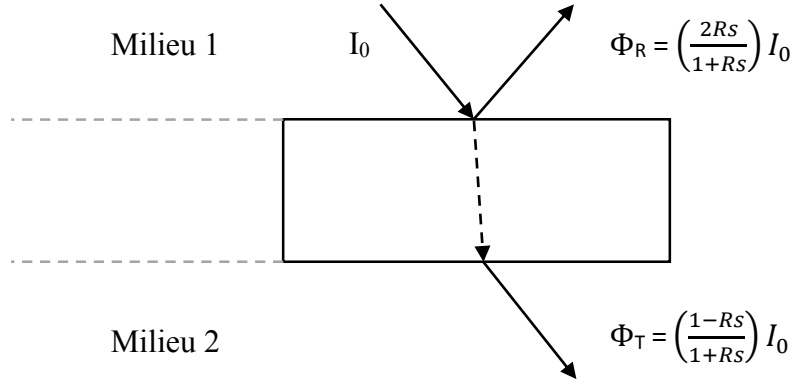


Figure 3.14 : Quantités mesurables par spectrophotométrie

A partir de ces données, on accède à la mesure des deux flux qui permet de calculer la valeur de la réflectivité du matériau. Cette réflectivité est définie de la façon suivante :

$$Rs = \left(\frac{n_s - n_0}{n_s + n_0}\right)^2 = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1}\right)^2 \text{ avec } Ts = 1 - Rs \quad (3.7)$$

Avec : n_s : indice de réfraction de l'échantillon

n_0 : indice de réfraction du milieu 1

Ts : transmission de l'échantillon

Avec cette méthode, deux échantillons ont été mesurés et comparés (Figure 3.15) aux résultats d'une autre méthode dite « m-line » d'une précision minimum de 1.10^{-3} dont le principe est développé dans les paragraphes suivants.

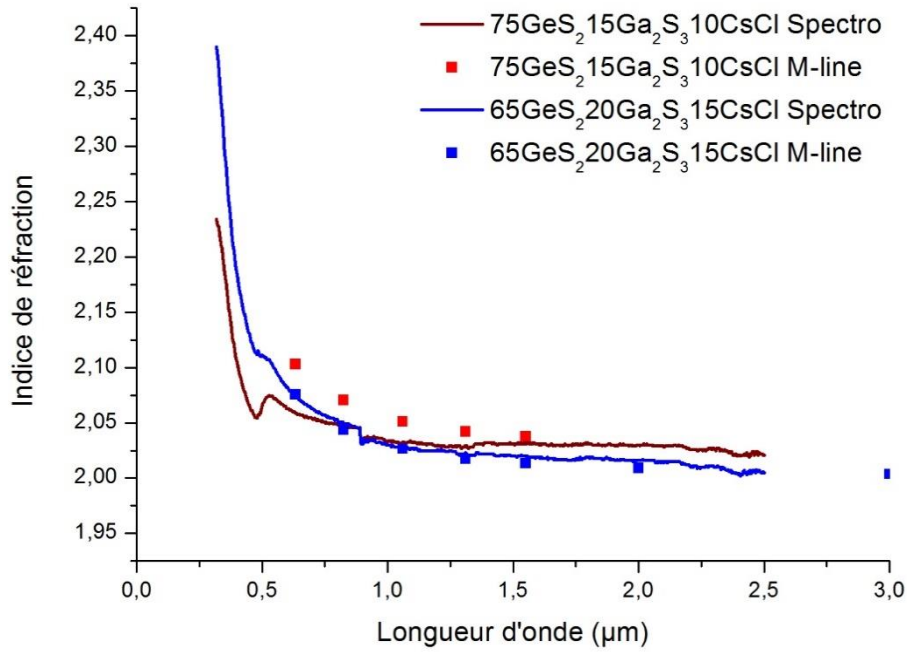


Figure 3.15: Comparaison mesure spectrophotométrie et « m-line »

Une bonne cohérence entre ces résultats peut être remarquée puisque l'écart maximum entre ces mesures est de $\pm 0,04$ avec une limite de précision amplifiée par les changements de détecteurs, réseaux, fentes et le bruit de la mesure.

5.2.2. Mesure par ellipsométrie

Une seconde méthode, généralement utilisée pour caractériser les couches minces [18], permet de mesurer les indices de réfraction dans le visible et l'infrarouge avec une précision supérieure à la mesure par spectrophotométrie. Cette méthode de caractérisation optique est non destructive, elle est basée sur l'analyse de la modification de la polarisation de la lumière avec une étude de la réflexion de l'onde incidente sur le verre [19], [20].

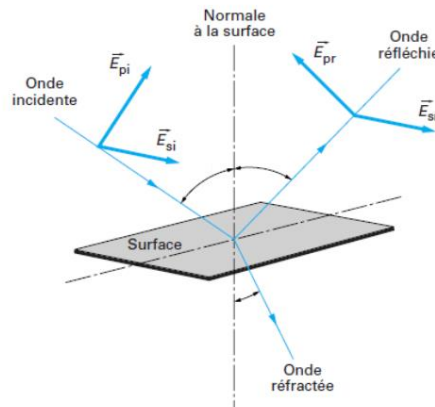


Figure 3.16 : Principe de l'ellipsométrie [10]

Le principe de mesure par ellipsométrie dans le cas d'un système à modulation par élément tournant est décrit selon la Figure 3.16. La lumière incidente, polarisée rectilignement, entre en interaction avec une surface selon un certain angle d'incidence. Son champ électrique \vec{E} s'exprime selon les composantes parallèles (si) et perpendiculaires (pi). Après réflexion sur la surface de l'échantillon, les composantes du champ électrique (sr) et (pr) vont être modifiées et ainsi donner une polarisation elliptique. Cette ellipse va être analysée selon une grandeur ρ qui représente le rapport du coefficient de réflexion (r_p) d'une onde polarisée parallèlement au plan d'incidence et du coefficient de réflexion (r_s) d'une onde de polarisation perpendiculaire au plan d'incidence.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \exp^{i(\delta_{rs} - \delta_{rp})} = \tan \psi \exp^{i\Delta} \quad (3.8)$$

Avec $\tan \psi$: le rapport des modules des coefficients de réflexion

$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$: la différence de phase introduite par la réflexion

Pour déterminer les indices de l'échantillon, une étape de modélisation à partir des valeurs de ψ et Δ est nécessaire. Dans notre étude, la mesure a été effectuée à l'université de Pardubice par Prof. P. NEMEC sur un ellipsomètre IR-VASE, J.A. Woollam Co à compensateur tournant. Les courbes obtenues correspondent à un affinement des données ellipsométriques par un modèle de courbe de dispersion suivant l'équation empirique de Sellmeier en prenant comme standard les valeurs obtenues à partir de la méthode m-line pour 5 longueurs d'ondes : 633 nm, 825 nm, 1061 nm, 1311 nm et 1511 nm. Pour cette méthode, la mesure d'indice démontre des résultats permettant d'atteindre une précision de mesure de 0,005 sur nos échantillons. La Figure 3.17 ci-dessous permet de comparer cette méthode de mesure avec la méthode de Littrow qui sera décrite par la suite et qui présente la meilleure précision de mesure. Pour ces deux mesures, l'indice de réfraction va diminuer, comme nous avons pu le constater précédemment, lorsque le verre est plus riche en CsCl et en Ga₂S₃.

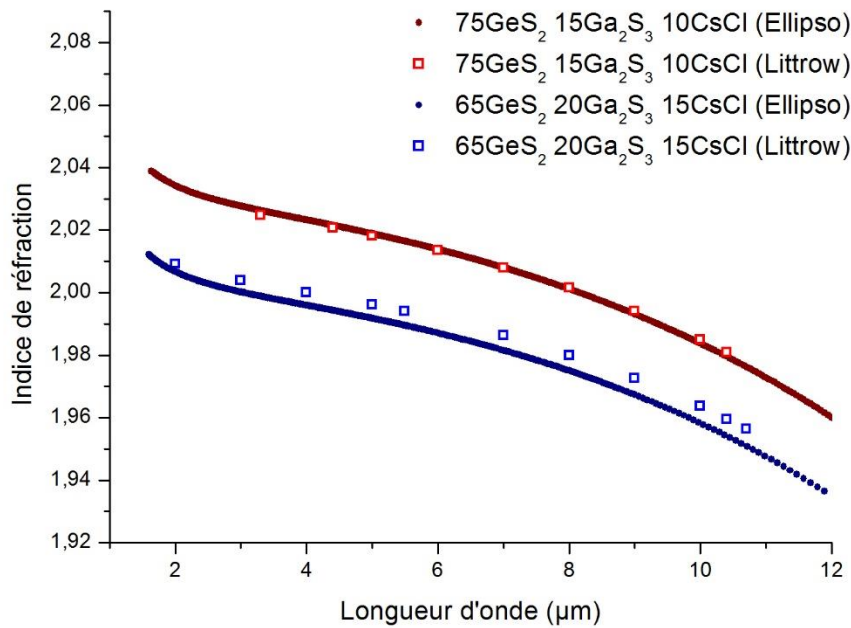


Figure 3.17 : Comparaison des mesures par ellipsométrie et Littrow

5.2.3. Mesure des indices de réfraction par la méthode « m-line »

Cette méthode permet de mesurer les indices de réfraction pour un rayonnement monochromatique, cinq longueurs d'ondes différentes ont été utilisées dans notre étude : 633 nm, 825 nm, 1061 nm, 1311 nm et 1511 nm [21]. Selon cette méthode présentée en Figure 3.18, le matériau à caractériser est couplé à un prisme d'indice connu (une faible pression est appliquée sur le verre par la tête de couplage pour assurer un bon contact), un rayonnement monochromatique (un rayon laser en général) de longueur d'onde connue va ensuite être envoyé sur cet ensemble en variant l'angle d'incidence θ .

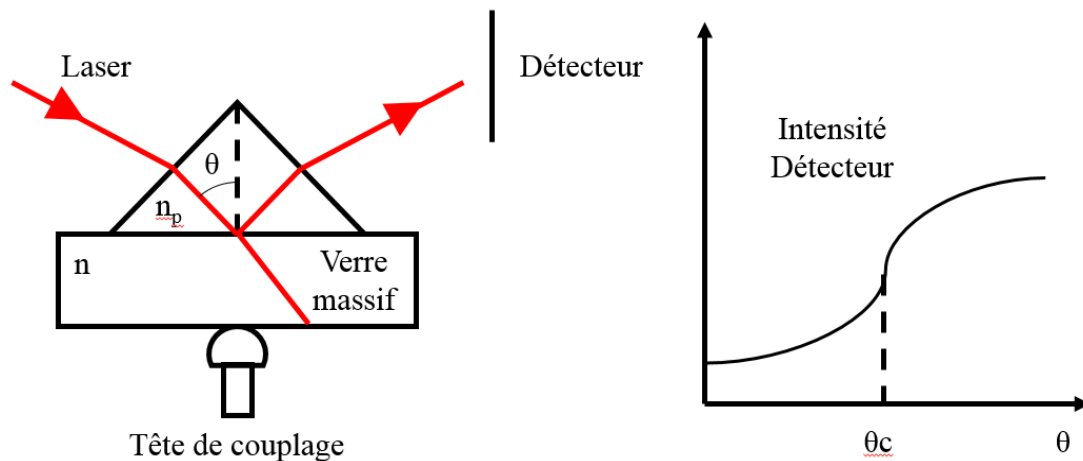


Figure 3.18 : Principe de mesure des indices de réfraction par méthode « m-line » pour matériaux massifs

Quand l'angle d'incidence augmente, le rayon laser arrivant sur la base du prisme va être partiellement réfracté vers le verre massif et partiellement réfléchi vers le détecteur jusqu'à un angle critique θ_c . Au-delà de cet angle critique, une réflexion totale du rayonnement a lieu avec une augmentation brutale du signal détecté. Il est ainsi possible de déterminer l'indice du matériau massif selon la relation suivante :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n}{n_p}\right) \quad (3.9)$$

Avec θ_c : l'angle critique, n : l'indice du matériau et n_p : l'indice du prisme. La mesure des indices de réfraction pour les cinq différentes longueurs d'onde a ainsi été effectuée pour différents échantillons du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ y compris les deux compositions stables $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ et $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ présentées sur la Figure 3.22. Les valeurs des indices sont en accord avec celles mesurées dans l'infrarouge par la méthode Littrow (cf. ci-dessous).

5.2.4. Mesure des indices par méthode Littrow

La configuration de Littrow permet de mesurer avec une grande précision les indices de réfraction d'un matériau sur une plage de 1 à $14\mu\text{m}$ pour le montage du laboratoire. Pour cette mesure, la fabrication d'un prisme doit être faite avec deux faces polies à $\lambda/2$ minimum et un dépôt d'or sur l'une d'entre elles pour la rendre réfléchissante. Les précisions sur les mesures d'indices dans l'infrarouge dépendent de la taille de l'échantillon prismatique. Si la dimension du prisme est trop faible, l'intensité du pic correspondant à l'autocollimation sur la face réfléchissante du prisme est moins importante, rendant la détermination de l'angle du prisme plus difficile et augmentant ainsi les incertitudes de mesure. Les indices de réfraction d'une composition vitreuse peuvent être déterminés avec une précision supérieure à 2.10^{-4} pour un prisme de surface $45 \times 45 \text{mm}^2$. Pour les deux compositions caractérisées dans cette étude présentées en Figure 3.19, des prismes de surfaces de $40 \times 40 \text{mm}^2$ et $30 \times 30 \text{mm}^2$ ont été réalisés pour les verres $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ et $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ respectivement.



Figure 3.19 : Prismes utilisés pour la mesure par la méthode Littrow (gauche $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ sans dépôt d'or et droite $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ avec dépôt d'or)

Le dispositif de mesure (Figure 3.20) va permettre au faisceau d'aller de la source au détecteur en passant par un monochromateur, plusieurs miroirs et l'échantillon. Le prisme est placé sur un goniomètre (piloté par ordinateur) qui va permettre d'ajuster sa rotation et de déterminer très précisément l'angle θ_1 qui est obtenu par autocollimation du faisceau sur la face dorée placée en avant (voir Figure 3.20).

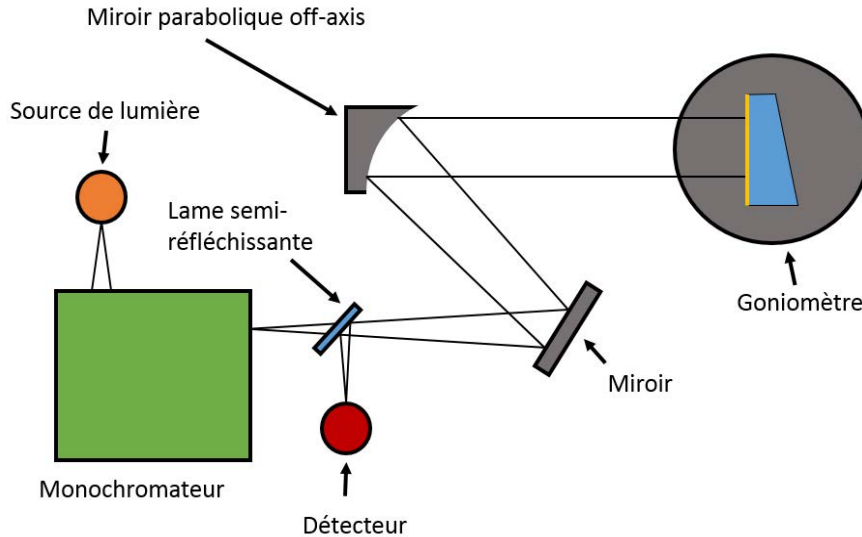


Figure 3.20 : Dispositif de mesure des indices de réfraction par méthode Littrow, détermination de l'angle θ_1

Le second angle θ_2 est aussi mesuré par autocollimation du faisceau en plaçant la face dorée en arrière du faisceau incident (voir Figure 3.21).

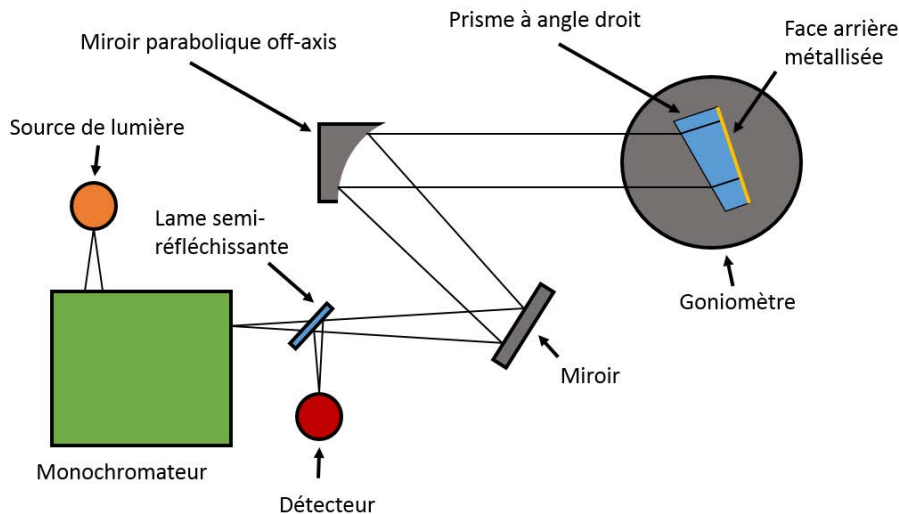


Figure 3.21 : Dispositif de mesure des indices de réfraction par méthode Littrow, détermination de l'angle θ_2

A partir de ces deux angles, il est possible de déterminer les indices de réfraction. Les deux mesures sont effectuées successivement plusieurs fois pour chacune des longueurs d'onde.

Lorsque l'on se place dans la configuration de Littrow, on calcule un premier angle D à partir des deux angles θ_1 et θ_2 [22]. Si l'on note A l'angle au sommet du prisme, il est possible de calculer l'indice de réfraction selon :

$$D = \theta_2 - \theta_1 - 180^\circ \quad (3.10)$$

$$n = \frac{\sin(A + D)}{\sin A} \quad (3.11)$$

Les indices de réfraction des deux compositions sont présentés sur la Figure 3.22. Sur ce graphique, les indices de réfraction mesurés pour environ 15 longueurs d'onde s'étalant du visible à l'infrarouge moyen sont représentés. Entre ces deux verres, un décalage et une baisse de l'indice de réfraction sont constatés lorsque les taux de CsCl et Ga₂S₃ augmentent.

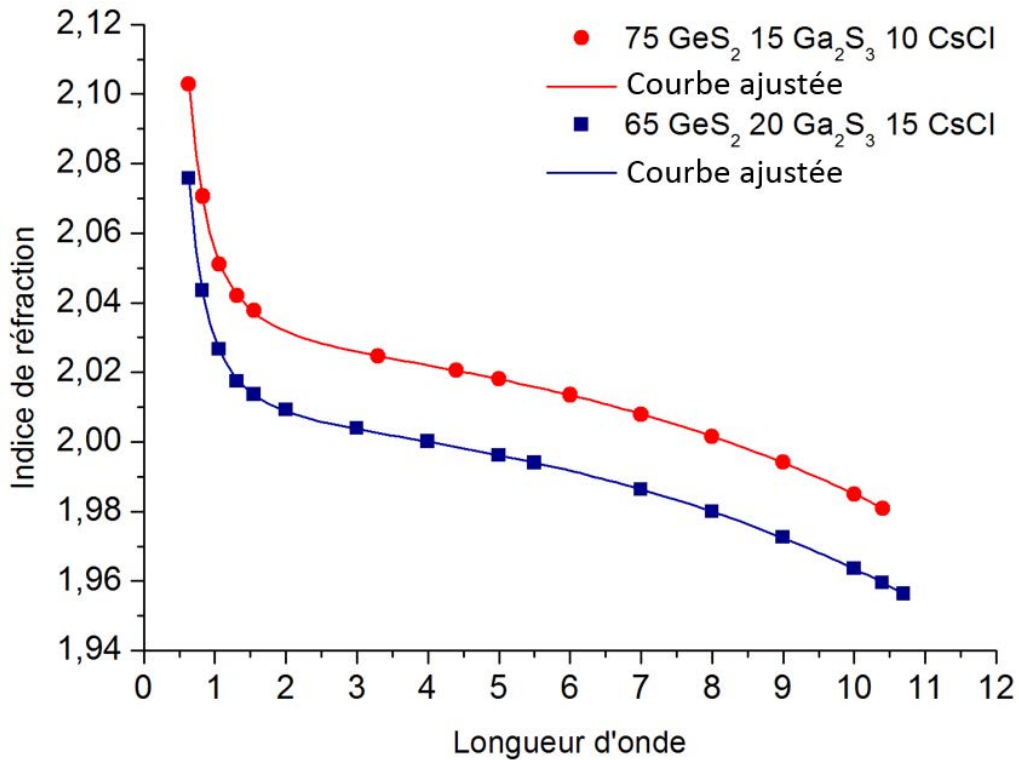


Figure 3.22 : Indices de réfraction des deux compositions vitreuses avec leurs courbes ajustées selon l'approximation de Schott simplifiée (trait continu)

Pour ces deux échantillons, la courbe obtenue par l'approximation de Schott (équation 3.12) permet d'avoir une bonne estimation de l'ensemble des valeurs sur toute la fenêtre de transparence de ces verres entre 0,5 et 12 μm.

$$n = \frac{A}{\lambda^4} + \frac{B}{\lambda^2} + C + D \cdot \lambda^2 + E \cdot \lambda^4 \quad (3.12)$$

Le Tableau 3.4 ci-dessous rassemble les valeurs des coefficients de cette formule pour les deux compositions mesurées.

Tableau 3.4 : Valeurs des coefficients pour la formule d'approximation de Schott

Composition	A	B	C	D	E
75GeS ₂ -15Ga ₂ S ₃ -10CsCl	$7,7150 \times 10^{-4}$	0,02904	2,0258	$-3,385 \times 10^{-4}$	$-7,279 \times 10^{-7}$
65GeS ₂ -20Ga ₂ S ₃ -15CsCl	$1,93 \times 10^{-3}$	0,02392	2,0041	$-3,367 \times 10^{-4}$	$-7,170 \times 10^{-7}$

6. Dispersion chromatique

La dispersion chromatique représente la variation de l'indice de réfraction des matériaux en fonction de la longueur d'onde. Pour déterminer la dispersion chromatique d'un matériau, il est important d'avoir une grande précision sur les valeurs de l'indice de réfraction. C'est un paramètre indispensable pour la conception d'un système optique. De plus, il est important de disposer de matériaux avec des dispersions différentes pour pouvoir corriger facilement les aberrations chromatiques des systèmes optiques [7]. Ces dispersions ou constringences sont évaluées à partir du calcul du nombre d'Abbe. Le nombre d'Abbe est calculé à partir des formules suivantes pour les différentes bandes spectrales : Visible, SWIR et Infrarouge thermique en bande 3-5 et 8-12µm :

$$V_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} , \quad (3.13)$$

Avec V_d le nombre d'Abbe pour la bande visible avec n_d , n_F et n_C sont les indices de réfractions des verres pour 587, 486 et 656 nm respectivement. Pour les autres bandes :

$$V_{1311} = \frac{n_{1311} - 1}{n_{1063} - n_{1551}} , \quad V_{3-5} = \frac{n_4 - 1}{n_3 - n_5} \quad \text{et} \quad V_{8-12} = \frac{n_{10} - 1}{n_8 - n_{12}} \quad (3.14)$$

Avec V_{1311} , V_{3-5} et V_{8-12} les nombres d'Abbe pour la bande SWIR, la bande 3-5µm et la bande 8-12µm respectivement. Pour ces formules, n_x est l'indice de réfraction aux différents x : longueurs d'onde (en µm pour V_{3-5} et V_{8-12} et en nm pour V_{1311}). La détermination de ces nombres d'Abbe permet de renseigner sur la dispersion des matériaux. Plus le nombre est élevé, moins l'indice change en fonction de la longueur d'onde et moins le verre est dispersif.

Les différentes méthodes de mesure d'indice (spectrophotométrie, ellipsométrie, « m-line » et Littrow) ont été testées sur des verres provenant de la même synthèse. En prenant pour référence les méthodes Littrow et m-line (qui possèdent les meilleurs précisions), nous avons déterminé les dispersions des verres dans les 4 bandes spectrales (visible, SWIR, infrarouge 3-5µm et infrarouge 8-12µm). Ces dispersions sont comparées dans le Tableau 3.5 avec le même verre 65GeS₂-20Ga₂S₃-15CsCl mesuré par différentes méthodes.

Tableau 3.5 : Comparaisons des dispersions selon les techniques de caractérisation

Composition	V_d	V_{1311}	V_{3-5}	V_{8-12}
$65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$	15	78	128	24
	Spectrophotométrie		Ellipsométrie	
$65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$	27	102	124	24
	"m-line"		Littrow	

Pour le domaine visible et proche infrarouge, les méthodes par spectrophotométrie et « m-line » ont été utilisées pour calculer les valeurs de dispersions V_d et V_{1311} . On constate que les dispersions obtenues avec la méthode par spectrophotométrie possèdent des valeurs assez éloignées par rapport à celles estimées par la technique des « m-line ». Dans le domaine infrarouge, la méthode d'ellipsométrie est relativement simple avec une préparation d'échantillons peu contraignante. Pour cet échantillon, les résultats sont assez proches ce qui est très encourageant et démontre que cette technique peut fournir des dispersions assez précises lorsqu'un modèle adapté au matériau est utilisé.

Pour la suite des mesures, les techniques « m-line » et de Littrow ont été utilisées pour mesurer les indices de réfraction avec respectivement des précisions de $\Delta n = \pm 0,0003$ (selon le constructeur Metricon) et $\Delta n = \pm 0,0001$. Il est ainsi possible d'obtenir les incertitudes pour les différents nombres d'Abbe à partir des différentielles totales. Pour les nombres d'Abbe V_d et V_{1311} , l'incertitude est de $\pm 3,5$ et pour V_{3-5} et V_{8-12} , l'incertitude est de $\pm 3,2$. Les nombres d'Abbe des deux principales compositions sont présentés dans le Tableau 3.6 et sont comparés au ZnS Cleartran®.

Tableau 3.6 : Nombres d'Abbe des deux verres et ZnS dans le visible et l'infrarouge

Composition	V_d	V_{1311}	V_{3-5}	V_{8-12}
$65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$	15	78	128	24
$75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$	17	78	129	25
ZnS Cleartran®	16	77	113	23

Pour minimiser les aberrations chromatiques sans utiliser des systèmes diffractifs, la combinaison d'au moins deux lentilles optiques avec des valeurs différentes est nécessaire. Pour ces trois matériaux, les valeurs sont similaires dans le visible, la bande SWIR et la bande 8-12 μm . Par contre la valeur en bande 3-5 μm pour les deux verres est plus grande que celle du ZnS révélant le caractère moins dispersif de ces verres. Cette différence permet ainsi d'avoir de nouvelles possibilités en matière d'optique infrarouge pour la correction d'aberration en bande 3-5 μm .

7. Variation de l'indice en fonction de la température (dn/dT)

7.1. Description des manipulations

L'effet de la température sur les propriétés optiques d'un matériau est aussi un paramètre important à déterminer pour la conception d'un système optique. En effet, l'indice de réfraction d'un matériau varie selon la longueur d'onde mais aussi selon sa température. La mesure précise de ce paramètre est assez compliquée. Dans un premier temps, le coefficient de dilatation linéaire va être déterminé par dilatométrie interférométrique absolue. Puis dans un second temps, la variation du chemin optique va être déterminée par interférométrie de Fabry-Pérot en faisant varier la température. Ces mesures seront effectuées sur un intervalle de température choisi et permettront de calculer le coefficient thermo-optique du matériau.[23]

Les deux compositions ont été découpées en deux parallélépipèdes de $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}$. Les deux extrémités de ces échantillons ont ensuite été polies avec une planéité de $\lambda/2$ et un parallélisme meilleur que 10 secondes d'arc. L'échantillon placé dans une enceinte hermétique sous vide subi une rampe de température linéaire afin de mesurer le coefficient de dilatation avec le montage optique détaillé sur la Figure 3.23. Avant la mesure, l'échantillon est métallisé (dépôt d'or) de chaque côté afin de réfléchir l'onde incidente et ainsi pouvoir déterminer la variation d'épaisseur de l'échantillon à partir des interférences mesurées issues des deux faisceaux.

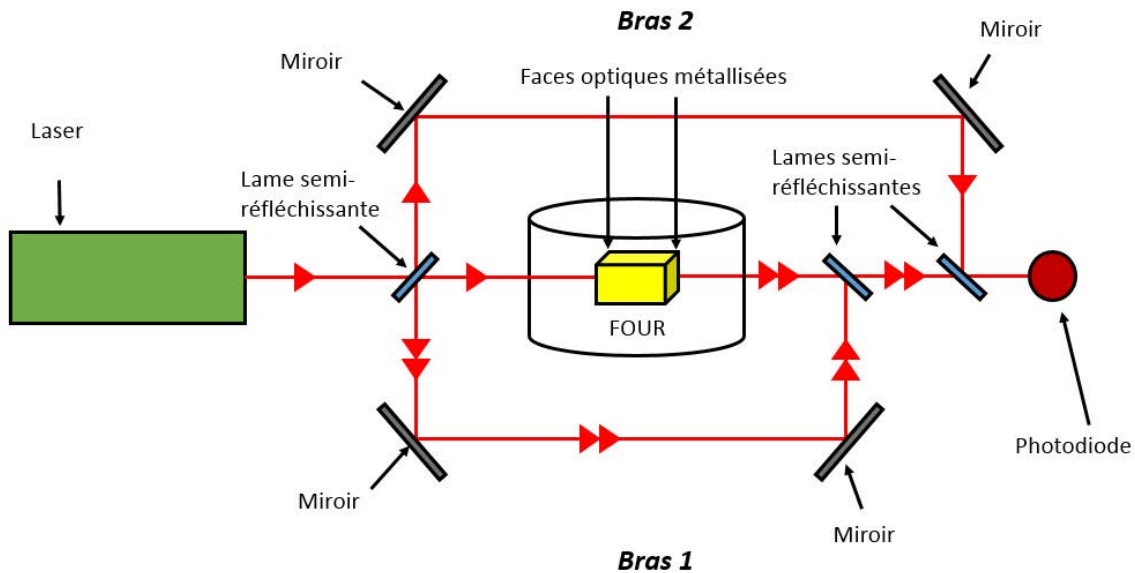


Figure 3.23 : Schéma du montage de mesure du coefficient de dilatation

La variation du chemin optique va aussi être mesurée en utilisant le second montage présenté en Figure 3.24. L'échantillon est placé dans un four sous vide chauffé de manière linéaire. Dans cette configuration, ce sont les interférences issues de l'interféromètre de Fabry-Pérot qui seront mesurées en fonction de la température et qui permettront de mesurer la variation du chemin optique.

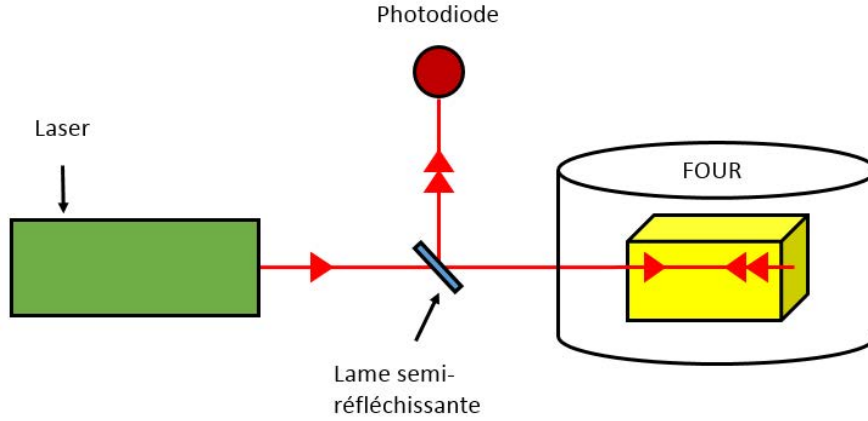


Figure 3.24 : Schéma du montage de mesure du coefficient de variation d'épaisseur optique

7.2. Fonctionnement

7.2.1. Coefficients de dilatation (par interférences à deux ondes)

Le coefficient de dilatation (ou d'expansion thermique) α est défini comme étant la variation de l'épaisseur L d'un matériau par unité de température :

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (3.15)$$

L'état d'interférence pour la mesure du coefficient d'expansion thermique est décrit par l'intensité $I(\varphi)$:

$$I(\varphi) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \varphi \quad (3.16)$$

$$= 4I_0 \cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad \text{si} \quad I_1 = I_2 = I_0 \quad (3.17)$$

Où $\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$ est le déphasage entre les deux bras, où δ est la différence de chemin optique, I_1 et I_2 sont les intensités sur chacun des deux bras. La variation de chemin optique induite dans le vide par une variation d'épaisseur dL de l'échantillon s'écrit :

$$d\delta = 2dL$$

On peut alors utiliser deux types de détection pour déterminer le coefficient de dilatation :

- En *modulation d'amplitude*, le faisceau est haché mécaniquement ; le signal détecté avec un amplificateur à détection synchrone est directement proportionnel à $I(\varphi)$ (3.16). Ainsi une variation de température dT générera une variation d'épaisseur dL et par conséquent une variation de phase $d\varphi$ telle que :

$$d\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} d\delta = \frac{4\pi}{\lambda} dL \quad (3.18)$$

Connaissant la période de la fonction $I(\varphi)$ donnée par l'équation (3.16), on peut déduire le coefficient de dilatation α à partir du nombre k de franges qui défilent dans un intervalle de température ΔT . On a :

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\lambda}{4\pi} \frac{d\varphi}{dT} \quad (3.19)$$

d'où

$$\alpha = \frac{\lambda k}{2L\Delta T} \quad (3.20)$$

En général k n'est pas un nombre entier et l'excédent fractionnaire de frange doit être déterminé précisément.

- En *modulation de phase*, un des miroirs placé sur le chemin de référence est fixé sur une cale piézoélectrique soumise à une tension alternative. En notant l la variation d'épaisseur de la cale, la longueur du chemin de référence l_{ref} oscille à la fréquence ω du champ appliqué : $l_{ref} = l_{ref} + l \cos \omega t$ où $l \ll l_{ref}$. L'équation (3.16) s'écrit alors :

$$I(\varphi) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda} + \frac{2\pi l}{\lambda} \cos(\omega t)\right) \quad (3.21)$$

Le signal détecté à la fréquence du champ ω est proportionnel à $\frac{2\pi l}{\lambda} \sin \frac{2\pi l}{\lambda}$, c'est-à-dire à la dérivée du signal obtenue en modulation d'amplitude. La détection synchrone (R, θ) de l'amplificateur permet d'en détecter le passage à zéro. Comme le signal est redressé, on obtient deux arches pour une période. Si p est le nombre d'arches qui ont défilées pendant l'intervalle de température ΔT , α s'écrit dans ce cas :

$$\alpha = \frac{\lambda p}{4L\Delta T} \quad (3.22)$$

Le signe des coefficients α est obtenu de la façon suivante : à température constante, une rampe de tension continue dont le signe est connu est appliquée sur la cale piézoélectrique. La variation de longueur du bras de référence modifie l'état d'interférence du signal qui se traduit par un défilement des franges. Il est alors possible de comparer le sens de défilement des franges à celui obtenu par l'application d'une rampe de température sur l'échantillon étudié.

7.2.2. Variations du chemin optique (interférences à ondes multiples)

Par définition, le coefficient γ qui caractérise la variation du chemin optique (ne) est donné par l'expression suivante :

$$\gamma = \frac{1}{ne} \frac{d(ne)}{dT} \quad (3.23)$$

où n et e représentent respectivement l'indice et l'épaisseur de l'échantillon.

L'intensité réfléchie par l'interféromètre de Pérot-Fabry est caractérisée par la fonction d'Airy $R(\varphi)$ donné dans l'équation suivante :

$$R(\varphi) = \frac{I(\varphi)}{I_0} = \frac{m \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{1 + m \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (3.24)$$

I_0 et $I(\varphi)$ sont respectivement les intensités incidente et réfléchie du faisceau et $\varphi = \frac{4\pi n_j e_i}{\lambda}$ est le retard de phase introduit lors d'un aller-retour de la lumière dans l'échantillon. $n_j e_i$ est le chemin optique d'un faisceau polarisé parallèlement à l'axe j se propageant dans la direction i . $m = \frac{4R^*}{(1-R^*)^2}$ est une fonction du coefficient de réflexion $R^* = \left(\frac{n_j-1}{n_j+1}\right)^2$. Afin de ne pas surcharger les notations, les indices i et j ne sont pas indiqués s'il n'y a pas d'ambiguïté.

Si l'échantillon subit une variation de température, la phase φ évolue par conjugaison de la dilatation et de l'effet thermo-optique suivant :

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{d(ne)}{dT} \quad (3.25)$$

d'où

$$\gamma = \frac{1}{ne} \frac{\lambda}{4\pi} \frac{d\varphi}{dT} \quad (3.26)$$

La période de la fonction $R(\varphi)$ donnée par l'équation (3.24) est 2π . Ainsi, si k est le nombre de franges ayant défilé dans l'intervalle de température ΔT :

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{2\pi k}{\Delta T} \quad (3.27)$$

On en déduit le coefficient γ :

$$\gamma = \frac{\lambda}{2ne} \frac{k}{\Delta T} \quad (3.28)$$

Comme précédemment k n'est pas nécessairement un entier et on en déterminera l'excédent fractionnaire.

Le signe du coefficient γ est obtenu de la manière suivante : le sens de défilement des franges observé par dilatation de la cale piézo-électrique est comparé à celui enregistré par effet thermique sur l'échantillon.

7.2.3. Coefficients thermo-optiques

Le coefficient thermo-optique β qui caractérise la variation d'indice avec la température est donné par l'équation suivante :

$$\beta = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \quad (3.29)$$

Ce coefficient est déterminé à partir des valeurs de α et γ obtenues précédemment :

$$\gamma = \frac{1}{e} \frac{de}{dT} + \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = \alpha + \beta \quad (3.30)$$

On note $\gamma_{ij} = \alpha_i + \beta_j$, où α_i correspond à une dilatation du matériau parallèlement à l'axe i et β_j à une variation de l'indice n_j ($i, j = x, y$ ou z).

7.2.4. Résultats de mesure

Pour les mesures réalisées sur les deux verres 75GeS₂-15Ga₂S₃-10CsCl et 65GeS₂-20Ga₂S₃-15CsCl, les valeurs dn/dT ont été calculées à partir des mesures de la variation du chemin optique par interférométrie de Fabry-Pérot et le coefficient de dilatation linéaire sur un dilatomètre classique TMA 2940. Ces premières mesures permettent d'avoir une bonne estimation sur la mesure de dn/dT puisque l'erreur sur la mesure du coefficient de dilatation de $\pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ va engendrer une erreur de $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sur le coefficient dn/dT . Les mesures sont actuellement en cours sur la manipulation de dilatométrie interférométrique absolue qui possède une précision supérieure de $\pm 1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ soit une erreur de $\pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ sur le coefficient dn/dT .

Parmi les verres de chalcogénures, les verres As₂Se₃ et As₂S₃ possèdent des valeurs de dn/dT qui sont respectivement de $117 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour une longueur d'onde de $1,55 \mu\text{m}$ [24], [25]. La substitution du sélénium par du soufre engendre une baisse significative de la valeur du dn/dT . Par ailleurs, des mesures effectuées par Mathieu Rozé au laboratoire des Verres et Céramiques sur la composition à base de sélénium (72GeSe₂ 18Ga₂Se₃ 10CsI) démontre une valeur de $120 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $1,31$ et $1,55 \mu\text{m}$ [4]. Les variations de dn/dT des deux compositions 75GeS₂-15Ga₂S₃-10CsCl et 65GeS₂-20Ga₂S₃-15CsCl diffèrent légèrement de celle de la composition de Mathieu Rozé. Elles présentent une substitution du sélénium par le soufre et une substitution du chlorure de césium par de l'iodure de césium. Néanmoins, on peut supposer que ce changement de composition vitreuse peut engendrer la même tendance que

celle observée entre As_2S_3 et As_2Se_3 . A la longueur d'onde de $1,06\mu\text{m}$, les valeurs des dn/dT sont de l'ordre de $15.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et 8.10^{-6} K^{-1} pour les compositions $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ et $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ respectivement (Figure 3.25 et Figure 3.26). La valeur de dn/dT va ainsi décroître significativement par rapport à la valeur mesurée pour la composition à base de sélénium $72\text{GeSe}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$.

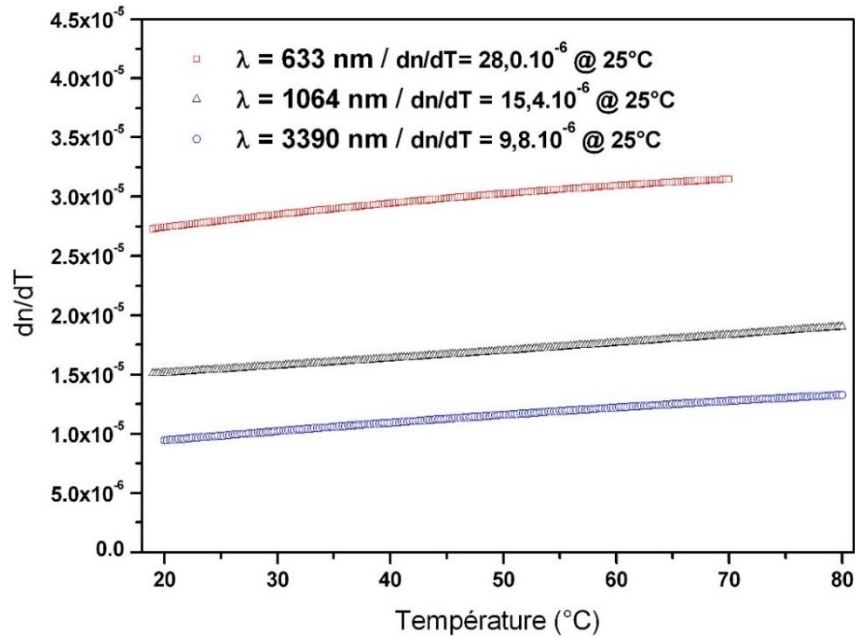


Figure 3.25 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la température pour la composition $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$

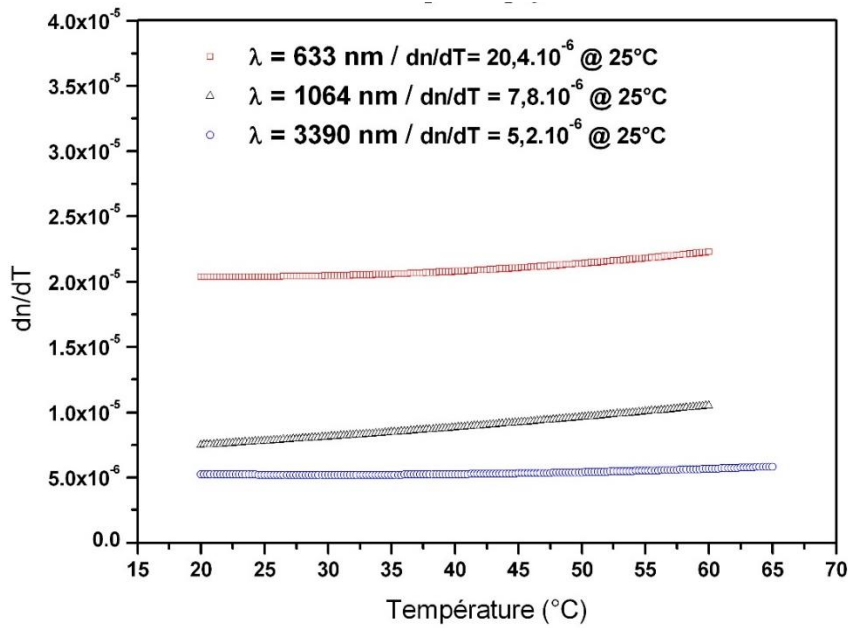


Figure 3.26: Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la température pour la composition $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$

8. Mise en forme par pressage à chaud

Les propriétés viscoplastiques des verres permettent de les mettre en forme facilement avec une pression pour une température au-dessus de la température de transition vitreuse T_g . [26][1] Les deux compositions précédemment mises en avant peuvent être synthétisées pour des diamètres allant jusqu'à 50mm, ce qui démontre une bonne stabilité. La Figure 3.27 ci-dessous présente les résultats des moulages effectués sur les deux verres. A une température de mise en forme de $T_g+100^\circ\text{C}$, ces deux verres à base d'halogénures d'alcalins ont démontré la faisabilité d'un moulage sous une forme complexe (asphérique pour cet exemple).

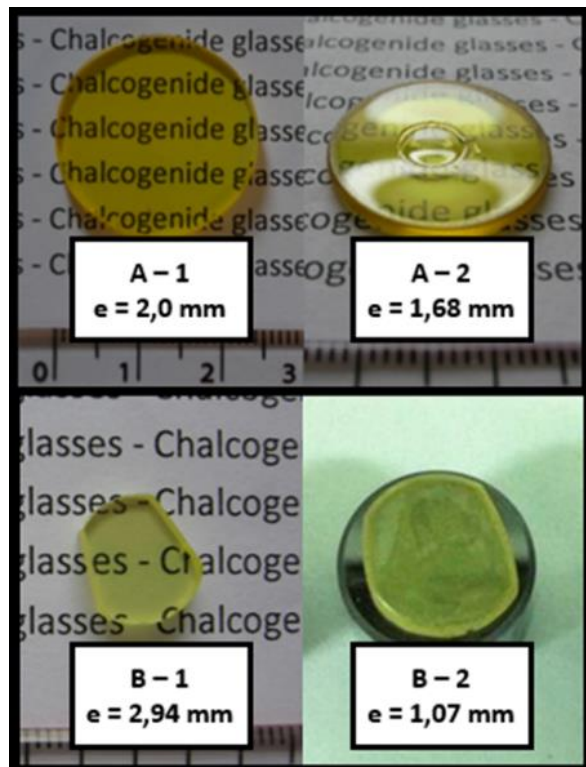


Figure 3.27 : Mise en forme de $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ (forme asphérique : A-1 et A-2) et $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ (forme plane : B-1 et B-2)

Pour la première composition $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$, la photo A-2 montre la forme asphérique obtenue par un pressage à chaud en une étape pour un échantillon de 25mm de diamètre. L'épaisseur va ainsi varier de 2mm à 1,68mm après la mise en forme. Pour la seconde composition $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$, le moulage a été réalisé pour obtenir une forme plane. Les images B-1 et B-2 présentent ces échantillons avec une épaisseur de 2,94mm pour le verre de base et 1,07mm pour le verre après mise en forme. Pour cette seconde composition, une force de 100N et une température de 475°C vont être appliquées pendant 10 minutes. Les détails des pressions et températures utilisées sont rapportés sur la Figure 3.28.

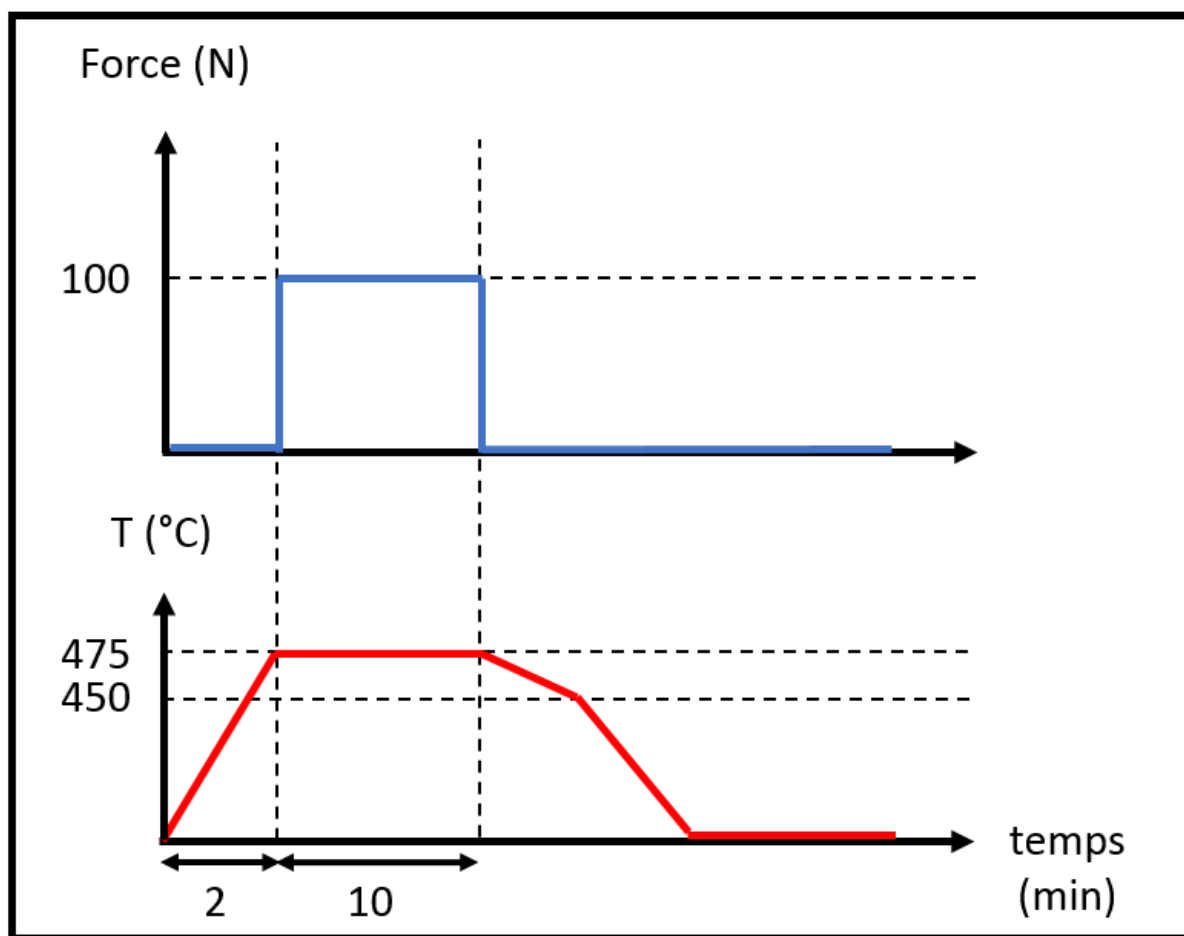


Figure 3.28 : Détails des forces et températures appliquées pour le moulage du verre $65\text{ GeS}_2\text{-}20\text{ Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{ CsCl}$ pour une forme plane

Pour ces deux compositions avec une forme plane ou asphérique, aucune cristallisation n'a été constatée après la mise en forme. En effet, la mesure de transmission d'un échantillon de composition $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ avant et après moulage est présentée sur la Figure 3.29. L'augmentation des bandes d'absorptions liées à l'eau après le moulage de la pièce s'explique par le délai entre la synthèse du verre et l'opération de moulage (l'échantillon étant resté à l'air). Cependant, le maximum de transmission reste inchangé avant et après cette opération avec une valeur de 80%.

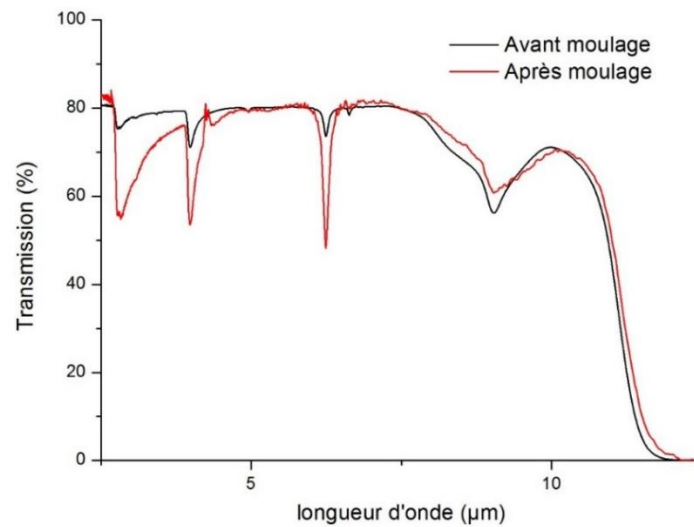


Figure 3.29: Transmission de $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ avant et après moulage

Pour avoir une meilleure idée de la qualité du moulage, les rugosités R_a (rugosité moyenne arithmétique) des verres ont été mesurées avant et après moulage. La rugosité R_a mesurée sur un verre après polissage est de 1,6nm. La rugosité de la forme asphérique moulée a ensuite été mesurée. Le profil de mesure présenté en Figure 3.30 démontre une rugosité R_a de 4,6nm. La valeur de rugosité initiale est donc augmentée après l'opération de moulage en raison de la rugosité supérieure du moule métallique. Cet essai démontre une bonne mise en forme de cette composition vitreuse sous une forme complexe avec une seule étape de moulage.

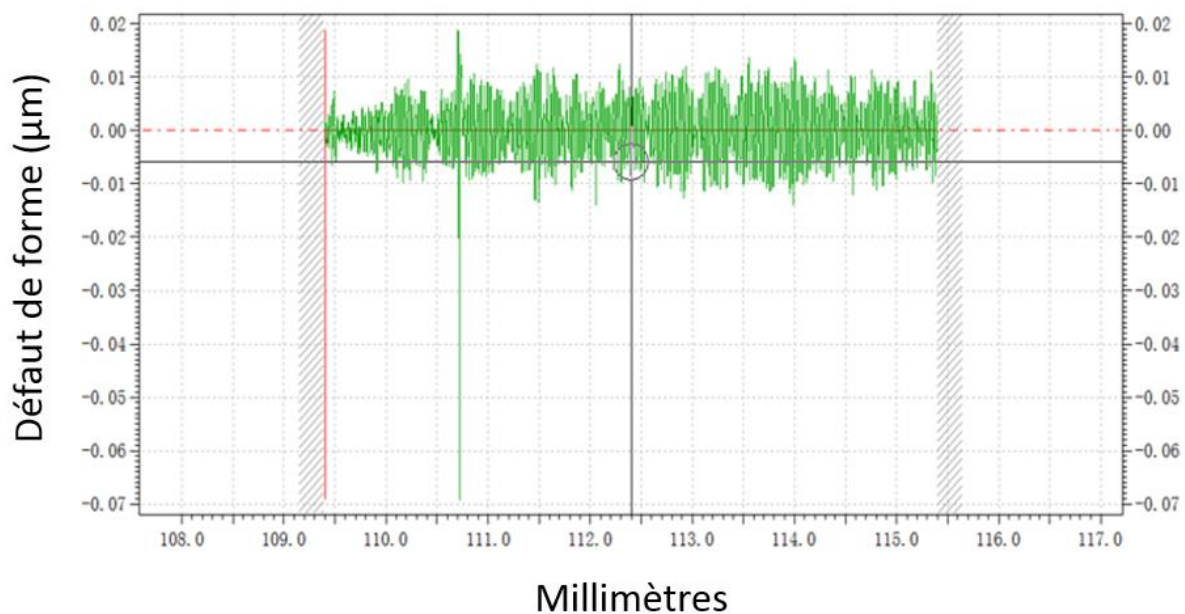


Figure 3.30: mesure de rugosité du verre $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$

9. Conclusion

Ce chapitre introduit un certain nombre de propriétés importantes pour les applications optiques, qui ont été mesurées sur deux compositions (75 GeS₂ -15 Ga₂S₃ -10 CsCl et 65 GeS₂-20 Ga₂S₃-15 CsCl) particulièrement intéressantes dans le système GeS₂-Ga₂S₃-CsCl. Ces deux compositions démontrent une transmission étendue du visible à l'infrarouge avec de bonnes stabilités thermiques. Leurs propriétés mécaniques sont bonnes pour des verres de chalcogénures et elles sont supérieures aux spécifications requises. De plus, il est possible de mettre en forme ces deux compositions par pressage à chaud en une simple étape qui permet d'envisager une utilisation industrielle. Cette mise en forme par moulage a permis l'obtention d'une surface asphérique avec une rugosité très satisfaisante et un niveau de transmission qui ne change pas après moulage démontrant l'absence de cristaux. Cependant, les dispersions de ces verres sont assez similaires et sont proches de celles obtenues pour le matériau ZnS. Pour s'affranchir de problèmes d'aberrations chromatiques dans la conception d'un système optique, il est utile d'avoir plusieurs matériaux optiques de dispersion différente. Il n'existe pas de méthode pour prédire la dispersion d'un verre dans toute la bande de transparence. Nous allons tout de même étudier ce paramètre en fonction de la composition du matériau. L'objectif est d'identifier un autre verre multi-spectral avec une dispersion la plus différente possible des deux verres étudiés dans ce chapitre.

Bibliographie

- [1] X. H. Zhang, Y. Guimond, and Y. Bellec, "Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 326–327, pp. 519–523, Oct. 2003.
- [2] A. B. Seddon, "Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications," *J. Non-Cryst. Solids*, no. 184, pp. 44–50, 1995.
- [3] D. W. Hewak, D. Brady, R. J. Curry, G. Elliott, C. C. Huang, M. Hughes, K. Knight, A. Mairaj, M. N. Petrovich, R. E. Simpson, and others undefined, "Chalcogenide glasses for photonics device applications," *GS Murugan EdResearch Signpost Kerala India 2010 Chap*, vol. 2, 2010.
- [4] M. Rozé, "Verres et vitro-céramiques transparents dans l'infrarouge pour application à l'imagerie thermique," Université Rennes 1, 2009.
- [5] M. J. Weber, *Handbook of optical materials*. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [6] X. Zhang, M. . Hongli, and J. Lucas, "A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 337, no. 2, pp. 130–135, Jul. 2004.
- [7] A. Feltz, W. Burekhardt, B. Voigt, and D. Linke, "Optical glasses for IR transmittance," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 129, pp. 31–39, 1991.
- [8] H. Runciman and J.-L. Meyzonnette, "Éléments de conception optique," *Tech. L'Ingénieur Traité Électronique E*, vol. 4040, p. 18p, 1995.
- [9] A. Arora, D. B. Marshall, B. R. Lawn, and M. V. Swain, "Indentation deformation/fracture of normal and anomalous glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 31, pp. 415–428, 1979.
- [10] L. Calvez, "Nouveaux verres et vitrocéramiques transparents dans l'infrarouge pour l'imagerie thermique," Université Rennes 1, 2006.
- [11] T. Haizheng, Z. Xiujian, J. Chengbin, Y. Hui, and M. Shun, "Raman scattering studies of the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ glassy system," *Solid State Commun.*, vol. 133, no. 5, pp. 327–332, Feb. 2005.
- [12] L. Calvez, P. Lucas, M. Rozé, H. L. Ma, J. Lucas, and X. H. Zhang, "Influence of gallium and alkali halide addition on the optical and thermo-mechanical properties of $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ glass," *Appl. Phys. A*, vol. 89, no. 1, pp. 183–188, Aug. 2007.
- [13] B. R. Lawn and D. B. Marshall, "Hardness, toughness, and brittleness: an indentation analysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, no. 7–8, pp. 347–350, 1979.
- [14] V. F. Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*. 1996.

- [15] X. . Wang, X. . Zhao, Z. . Wang, H. . Guo, S. . Gu, J. . Yu, C. . Liu, and Q. . Gong, "Thermal and optical properties of GeS_2 -based chalcogenide glasses," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 110, no. 1, pp. 38–41, Jun. 2004.
- [16] P. Masselin, D. Coq, L. Calvez, E. Petracovschi, E. Lépine, E. Bychkov, and X. Zhang, "CsCl effect on the optical properties of the $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ base glass," *Appl. Phys. A*, vol. 106, no. 3, pp. 697–702, Mar. 2012.
- [17] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, 4th ed. 1970.
- [18] P. Němec, M. Olivier, E. Baudet, A. Kalendová, P. Benda, and V. Nazabal, "Optical properties of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses in near- and middle-infrared spectral regions," *Mater. Res. Bull.*, vol. 51, pp. 176–179, Mar. 2014.
- [19] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, and J.-L. Stehle, "Ellipsometrie - Théorie," *Tech. Ing.*, 2003.
- [20] N. Ghellai and N.-E. Benmansour, "Ellipsometrie spectroscopique," *Technol. Lab.*, no. 13, 2009.
- [21] R. T. Kersten, "A new method for measuring refractive index and thickness of liquid and deposited solid thin films," *Opt. Commun.*, vol. 13, no. 3, pp. 327–329, 1975.
- [22] C. Véret, "Réfractométrie," *Tech. Ing.*, p. 15, Oct. 1995.
- [23] J. Mangin, P. Strimer, and L. Lahlou-Kassi, "An interferometric dilatometer for the determination of thermo-optic coefficients of NLO materials," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 8, p. 826, 1993.
- [24] "Technical data sheet AMTIR-2 (As_2Se_3)," *WWW.ISPOPTICS.COM*. .
- [25] P. Klocek, *Handbook of infrared optical materials*. Dekker, 1991.
- [26] M. Rozé, L. Calvez, M. Hubert, P. Toupin, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, and X.-H. Zhang, "Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications: Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications," *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 129–136, Jun. 2011.

Chapitre 4

Etude de dispersion, protection contre la
corrosion et traitement antireflet

Sommaire

1.	Introduction :	100
2.	Etude des dispersions des verres :	100
2.1.	Modélisation de la dispersion mesurée :	101
2.2.	Influence de l'état de la matière :	101
2.3.	Influence de la composition :	102
2.3.1.	Dans les monocristaux :	103
2.3.2.	Dans les verres :	104
3.	Recherche d'une dispersion différente :	105
3.1.	Incorporation du soufre dans le verre $72 \text{ GeSe}_2 - 18 \text{ Ga}_2\text{Se}_3 - 10 \text{ CsI}$:	106
3.2.	Modification du verre $75 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 10 \text{ CsCl}$:	106
3.3.	Transparence des nouveaux verres :	107
4.	Protection des matériaux contre la corrosion :	109
4.1.	Corrosion des verres :	109
4.2.	Dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique :	110
4.3.	Dépôt de couche en CaF_2 :	112
4.4.	Dépôt d'une couche de ZnS :	114
4.4.1.	Etude des paramètres de dépôt :	114
4.4.2.	Optimisation de ces paramètres :	117
5.	Dépôt d'un revêtement antireflet :	118
5.1.	Principe du traitement antireflet :	118
5.2.	Traitement antireflet sur le verre $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$:	120
6.	Conclusion :	121

1. Introduction :

Dans le chapitre précédent, deux compositions du système quasi-ternaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ ont permis de synthétiser des verres stables face à la cristallisation avec la possibilité de fabriquer des optiques complexes par moulage à chaud. Bien que ces verres possèdent des propriétés optiques multi-spectrales, les valeurs des dispersions dans les différentes bandes spectrales (visible, SWIR, infrarouge 3-5 μm et infrarouge 8-12 μm) ne sont pas très différentes entre ces deux échantillons. Ce fait rend la correction des aberrations chromatiques plus difficile dans un système optique. Dans ce nouveau chapitre, l'étude des dispersions de matériaux vitreux et cristallisés a pour objectif de déterminer l'influence de différents paramètres (variation de composition vitreuse, changement d'élément constituant le verre, état du matériau) sur la dispersion chromatique pour les verres multi-spectraux.

Pour améliorer la transparence des verres de chalcogénure dans le visible, il est généralement indispensable d'introduire des halogénures d'alcalin qui sont plus ou moins hygroscopique. Les compositions déterminées précédemment contiennent un minimum d'halogénure d'alcalin pour satisfaire aux spécifications de transmission dans le visible. Ces verres peuvent quand même subir une corrosion de surface, lors d'une exposition prolongée dans l'atmosphère normale, qui entraîne une dégradation progressive des propriétés optiques du verre. Comme ce type de matériaux est toujours utilisé avec couche anti-réfléchissante, il est intéressant d'examiner si cette couche peut également servir de couche anticorrosion. Dans un premier temps, l'étude portera sur l'influence de dépôts de couche de protection de type CaF_2 et ZnS sur la durabilité chimique des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$. Enfin l'élaboration d'un traitement antireflet va être réalisée par notre partenaire industriel Thales Angénieux sur ces verres afin d'améliorer les transmissions des verres dans les bandes d'imageries utiles. Ce nouveau chapitre se focalise donc sur les propriétés complémentaires (dispersion, durabilité chimique et traitement antireflet) de ces verres multi-spectraux par rapport aux propriétés décrites dans le chapitre précédent.

2. Etude des dispersions des verres :

La notion de dispersion chromatique des verres a été introduite dans le chapitre précédent. Cette dispersion est une propriété très importante dans l'élaboration d'un système d'imagerie large-bande. Il est pour autant difficile de prévoir le caractère dispersif d'un matériau (notamment lorsqu'il est constitué de plus de deux éléments) pour une bande spectrale donnée à partir de sa composition initiale sans mesure préalable. L'influence de l'ajout d'un élément dans une composition vitreuse reste pour le moment trop peu étudiée [1]–[4].

Plusieurs matériaux ont ainsi été étudiés dans l'étude suivante, leur état (amorphe ou cristallin) et leur composition sont autant de paramètres qui peuvent modifier la dispersion d'un matériau. Dans le cadre d'une imagerie multi-spectrale avec quatre bandes d'imagerie différentes (visible, SWIR, IR 3-5 μm et IR 8-12 μm), la connaissance des dispersions de différents matériaux est indispensable pour prévoir le comportement d'un matériau optique.

2.1. Modélisation de la dispersion mesurée :

Les mesures des indices de réfraction à différentes longueurs d'onde vont permettre d'évaluer les dispersions des verres sur l'ensemble d'une gamme spectrale. Cependant, ces mesures ne permettant pas d'avoir l'ensemble des valeurs sur une large gamme spectrale, une modélisation des données est faite selon une des formules qui sont valables dans certaines conditions. Ces équations empiriques permettent de déterminer les valeurs des indices de réfraction [5]. La formule de Cauchy ci-dessous (modèle le plus simple) permet d'adapter l'indice de réfraction par rapport aux mesures pour le domaine du visible jusqu'à l'infrarouge proche (0,4 à 1,5 μ m).

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (4.1)$$

Très largement utilisé dans la littérature, la formule de Sellmeier est un développement de la formule de Cauchy qui va permettre de modéliser les valeurs des indices sur un domaine plus large, allant du visible jusqu'à l'infrarouge lointain.

$$n^2 = 1 + \sum_{k=1}^m \frac{A_k \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_k^2} \quad (4.2)$$

Dans le cadre de nos mesures, le modèle de Schott simplifié sera utilisé. Cette formule permet elle aussi de modéliser les valeurs des indices de réfraction entre le domaine visible et l'infrarouge lointain. Suivant la formule suivante :

$$n = \frac{A}{\lambda^4} + \frac{B}{\lambda^2} + C + D \cdot \lambda^2 + E \cdot \lambda^4 \quad (4.3)$$

Selon ces différents modèles, les indices ont ainsi été déterminés sur de larges gammes dans leurs zones de transparences. Ces indices vont ainsi permettre de calculer les nombres d'Abbe pour les différents matériaux dans les quatre fenêtres utilisables par nos matériaux multi-spectraux.

2.2. Influence de l'état de la matière :

Pour étudier l'influence de l'état de la matière sur la dispersion, la composition SiO₂ sous forme vitreuse (silice) et monocristalline (quartz) a été étudiée à partir d'indices issus de la littérature [6]. La Figure 4.1 ci-dessous permet de voir les différences entre ces deux matériaux. Une différence d'indice notable est observée avec des valeurs d'indices de réfraction supérieures pour un matériau monocristallin par rapport au matériau vitreux. De plus, la structure cristalline de ce monocristal va créer une anisotropie (biréfringence) qui va engendrer un indice de réfraction double (indice de réfraction ordinaire n_O et extraordinaire n_E) suivant les axes optiques étudiés. Ces deux valeurs très proches sont représentées dans le graphique.

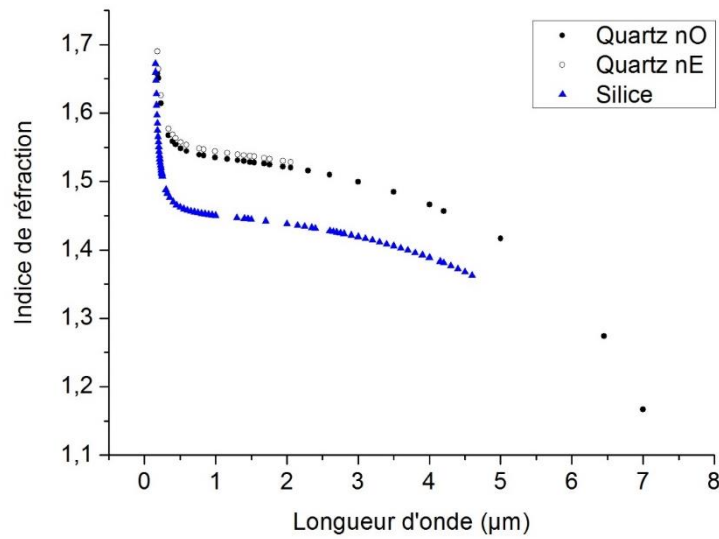


Figure 4.1 : Comparaison des indices de réfraction entre silice et quartz (avec indice de réfraction ordinaire nO et extraordinaire nE)

Le matériau n'étant pas transparent en bande 8-12 μm , les calculs des nombres d'Abbe (voir détail chapitre 3: partie 6 dispersion chromatique) ont été réalisés dans trois bandes spectrales : visible, SWIR et 3-5 μm . Le Tableau 4.1 ci-dessous démontre que la dispersion du matériau reste du même ordre de grandeur lorsqu'il est sous forme vitreuse ou monocristalline. Cet exemple montre que pour une même composition, des structures amorphes ou cristallines peuvent posséder des indices de réfraction différents tout en ayant une dispersion similaire.

Tableau 4.1 : Nombre d'Abbe pour la composition SiO_2 vitreuse et cristalline

Matériau	V_d	V_{1311}	V_{3-5}
Quartz (nO)	71	83	5
Silice	68	80	5

2.3. Influence de la composition :

L'étude des indices de réfraction de la silice et du quartz a permis de constater que les dispersions chromatiques de ces matériaux ont des valeurs proches. Pour la suite de ces travaux, si on suppose que l'état de la matière a peu d'impact sur les dispersions des matériaux, il est ainsi pertinent d'étudier l'influence des compositions des verres mais aussi des monocristaux sur les propriétés optiques dans les quatre fenêtres : visible, SWIR et 3-5 μm et 8-12 μm . De toute façon, il n'y a que peu d'exemples de matériaux optiques existant à la fois sous forme de monocristaux et sous forme de verres.

2.3.1. Dans les monocristaux :

Un certain nombre de monocristaux multi-spectraux sont transparents dans le visible et dans l'infrarouge et c'est notamment le cas des halogénures d'alcalins. L'ensemble des matériaux exploitables sur une large bande spectrale (0,4-12 μm) est rassemblé sur la Figure 4.2 [6], [7]. Nous pouvons noter que l'ensemble des halogénures d'alcalins ne sont pas présents dans cette étude notamment par manque de données de mesures réelles des indices de réfraction (cette famille de matériaux étant généralement très hygroscopique).

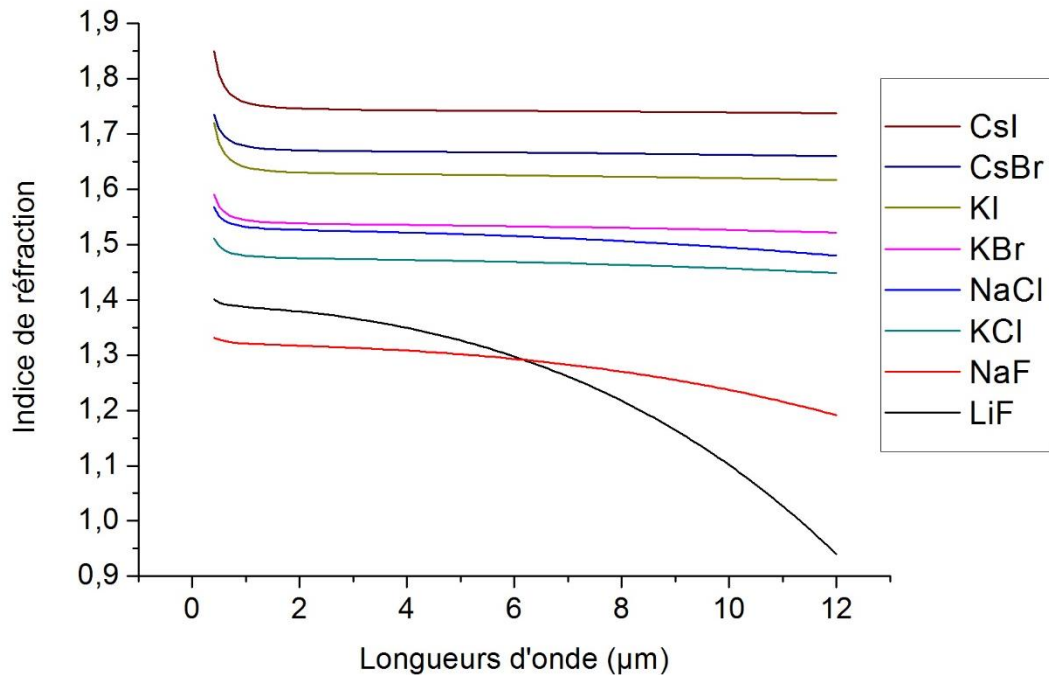


Figure 4.2 : Indices de réfraction des halogénures d'alcalins [6], [7]

Une première remarque peut être faite concernant les indices de réfraction des huit matériaux répertoriés dans la Figure 4.2. En fonction du numéro atomique des éléments, plus le matériau va être lourd et plus il va être polarisable. Pour un élément lourd, son aptitude à se déformer (sous l'influence du champ électrique dû à son entourage) va être grande comparé à un élément léger. Cette déformation du nuage électronique entraîne une vitesse de propagation plus lente de l'onde électromagnétique dans le milieu qui va induire une augmentation de l'indice de réfraction dans ces matériaux.

A partir de ces indices, les dispersions des différents matériaux ont été calculées et sont rassemblées dans le Tableau 4.2 ci-dessous avec pour chaque bande, une intensité de couleurs différentes selon la dispersion du matériau. Ces résultats ont été calculés à partir d'indices trouvés dans la littérature [6]. Pour une intensité forte, le matériau est peu dispersif et pour une intensité plus faible, le matériau est plus dispersif. Dans ce tableau, on constate qu'aux courtes longueurs d'onde, les matériaux légers vont avoir tendance à être moins dispersifs.

Tableau 4.2: Dispersion en bande visible (V_d), SWIR (V_{1311}), 3-5 μm (V_{3-5}) et 8-12 μm (V_{8-12})

Matériau	V_d	V_{1311}	V_{3-5}	V_{8-12}
CsI	24	110	464	238
CsBr	34	150	393	133
KI	23	105	298	102
KBr	34	146	243	62
NaCl	43	165	97	19
KCl	44	176	148	30
NaF	81	160	26	/
LiF	87	101	8	/

2.3.2. Dans les verres :

Au début de nos recherches, il n'y avait pas de composition existante dans la littérature permettant l'étude de verres transmettant dans l'ensemble des quatre bandes spectrales. Pour cette étude, ce sont donc les données des verres commerciaux transmettant dans les bandes infrarouges 3-5 et 8-12 μm qui ont été rassemblées dans le Tableau 4.3 suivant. Ces calculs ont été réalisés à partir d'indices trouvés dans la littérature.

Tableau 4.3 : Comparaison des dispersions de verres de chalcogénures commerciaux

Verre	Composition	V_{3-5}	V_{8-12}
As ₂ Se ₃ [8]	As ₄₀ Se ₆₀	167	157
GASIR® [9]	Ge ₂₂ As ₂₀ Se ₅₈	196	119
IRG22 [10]	Ge ₃₃ As ₁₂ Se ₅₅	196	111
IRG24 [11]	Ge ₁₀ As ₄₀ Se ₅₀	198	175
IRG23 [12]	Ge ₃₀ As ₁₃ Se ₃₂ Te ₂₅	153	167
IRG25 [13]	Ge ₂₈ Se ₆₀ Sb ₁₂	172	108

Parmi les verres ci-dessus, une évolution de la composition vitreuse amène des changements au niveau des dispersions dans les deux bandes infrarouges. Des comparaisons entre ces valeurs permettent de remarquer qu'entre les verres GASIR® et IRG22, les dispersions sont très proches. On peut remarquer qu'une proportion plus faible en germanium dans la composition (IRG24) va permettre d'avoir un verre moins dispersif dans la bande infrarouge 8-

12 μ m. Par contre, pour une composition à base d'arsenic et de sélénium, lorsque le germanium est absent du verre (As_2Se_3), celui-ci est plus dispersif dans la bande 3-5 μ m.

L'ajout de tellure (IRG23) peut être considéré comme une substitution du sélénium par rapport au verre IRG22. L'impact sur la dispersion démontre un matériau moins dispersif en bande 8-12 μ m et plus dispersif en bande 3-5 μ m. L'ajout d'un élément lourd dans la matrice vitreuse engendre comme nous avons pu le constater pour les halogénures d'alcalin une dispersion moins élevée dans les grandes longueurs d'onde. Pour étudier l'impact d'une substitution de l'arsenic par de l'antimoine, les verres IRG25 et IRG22 démontrent que cette substitution implique une dispersion plus prononcée en bande 3-5 μ m et pas de changement en bande 8-12 μ m bien que l'antimoine soit plus lourd que l'arsenic.

Ces comparaisons montrent qu'il n'est pas simple de prévoir les évolutions des dispersions dans les bandes infrarouges à partir des compositions initiales des verres. Par contre, on remarque que les deux moyens susceptibles d'amener un changement des dispersions dans ces verres sont l'incorporation d'un nouvel élément (As_2Se_3 , IRG24, IRG23 et IRG25) ou un grand changement de composition du verre (IRG24, IRG22).

Des travaux menés au sein de l'équipe verres et céramiques par Erwan Guillevic [8] mettent en évidence que l'incorporation de soufre dans une composition vitreuse à base de sélénium peut aussi amener une évolution inattendue de la dispersion. En effet, la substitution du sélénium par le soufre dans le verre As_2Se_3 engendre une diminution de la transmission dans l'infrarouge ce qui supposerait une baisse du nombre d'Abbe en bande 8-12 μ m. Le Tableau 4.4 ci-dessous présente les dispersions des différents verres à base d'arsenic, de soufre et de sélénium. Le passage du séléniure d'arsenic au sulfure d'arsenic révèle bien un matériau plus dispersif pour le verre de soufre. Par contre la substitution progressive du sélénium par le soufre dans le séléniure d'arsenic va mettre en évidence un verre moins dispersif surtout en bande 8-12 μ m. Ce comportement imprévisible démontre les difficultés pour prédire les dispersions des verres avant mesure.

Tableau 4.4 : Variation de la dispersion en fonction de l'ajout de soufre dans un verre de sélénium

Verre	V_{3-5}	V_{8-12}
As_2Se_3 [8]	167	157
$\text{As}_{40}\text{Se}_{58}\text{S}_2$ [8]	174	156
$\text{As}_{40}\text{Se}_{50}\text{S}_{10}$ [8]	171	195
As_2S_3 [14]	159	47

3. Recherche d'une dispersion différente :

A partir des travaux d'Erwan Guillevic présentés précédemment, la modification d'un verre de sélénium (As_2Se_3) par une incorporation de soufre amènerait une dispersion plus faible en bande 8-12 μ m. Dans notre cas, nous avons d'abord donc étudié le système $\text{GeSe}_2 - \text{Ga}_2\text{Se}_3$

- CsI en ajoutant une faible proportion de soufre pour modifier la dispersion du verre et parallèlement élargir la fenêtre de transparence du verre dans le visible.

3.1. Incorporation du soufre dans le verre 72 GeSe₂ – 18 Ga₂Se₃ – 10 CsI

Partant de la composition étudiée par Mathieu Rozé : 72 GeSe₂ – 18 Ga₂Se₃ – 10 CsI, une incorporation progressive de soufre va être faite pour étudier l'impact de cet ajout sur les propriétés optiques (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : Dispersion des verres sélénieux avec ajout de soufre

Verre	V_{1311}
72 GeSe ₂ – 18 Ga ₂ Se ₃ – 10 CsI	46
72 Ge(Se _{0,90} S _{0,10}) ₂ – 18 Ga ₂ (Se _{0,90} S _{0,10}) ₃ – 10 CsI	49
72 Ge(Se _{0,70} S _{0,30}) ₂ – 18 Ga ₂ (Se _{0,70} S _{0,30}) ₃ – 10 CsI	53
72 Ge(Se _{0,50} S _{0,50}) ₂ – 18 Ga ₂ (Se _{0,50} S _{0,50}) ₃ – 10 CsI	56

Les indices de réfraction de ces verres ont été mesurés par la méthode m-line (voir détail chapitre 3 : partie 5.2.3) dans le domaine SWIR puis modélisés par la formule de Cauchy.

Concernant la variation de la dispersion du verre, on remarque que les verres vont être de moins en moins dispersifs avec l'ajout progressif de soufre en substitution du sélénium. Pour affecter cette dispersion de 10 points, une incorporation de 50% de soufre à la place du sélénium est nécessaire. Les transmissions de ces verres dans le visible ont aussi été mesurées et se révèlent insuffisantes pour les applications multi-spectrales visées. La Figure 4.3 à la page 108 montre clairement une absorption trop élevée dans le domaine visible. La mesure des indices dans le visible n'a donc pas été réalisée.

3.2. Modification du verre 75 GeS₂ – 15 Ga₂S₃ – 10 CsCl

Le manque de transparence dans le domaine visible de la série précédente nous oriente vers une étude inverse en commençant avec un verre à base de soufre et en y incorporant progressivement du sélénium (Tableau 4.6). Cet ajout de sélénium a été fait à partir de la composition précédemment sélectionnée dans le chapitre 3 pour sa stabilité contre la cristallisation : 75 GeS₂ – 15 Ga₂S₃ – 10 CsCl. En plus de cette évolution de composition, le gallium a été aussi substitué par de l'indium, élément plus lourd, afin de modifier la dispersion.

Tableau 4.6 : Dispersion des verres sulfures avec ajout de sélénium

Verre	V_{1311}
75 GeS ₂ – 15 In ₂ S ₃ – 10 CsCl	69
75 GeS ₂ – 15 Ga ₂ S ₃ – 10 CsCl	78
75 Ge(S _{0,95} Se _{0,05}) ₂ – 15 Ga ₂ (S _{0,95} Se _{0,05}) ₃ – 10 CsCl	74
75 Ge(S _{0,90} Se _{0,10}) ₂ – 15 Ga ₂ (S _{0,90} Se _{0,10}) ₃ – 10 CsCl	76
75 Ge(S _{0,80} Se _{0,20}) ₂ – 15 Ga ₂ (S _{0,80} Se _{0,20}) ₃ – 10 CsCl	71

La série de 4 verres à base de soufre avec incorporation progressive de sélénium dévoile dans l'ensemble une décroissance du nombre d'Abbe lorsque le sélénium est incorporé. Avec ces ajouts, la variation des dispersions va varier de 7 points pour une incorporation de 20% de sélénium à la place du soufre. L'ajout de sélénium va rendre le verre plus dispersif dans cette bande, cette évolution semble être associée à un décalage du début de transmission des verres. Comme nous pouvons l'observer dans la Figure 4.3, les débuts de transmission de ces matériaux ne correspondent pas non plus aux exigences des applications multi-spectrales visées.

Par contre la substitution du gallium par de l'indium montre une variation de 9 points. De plus cette dernière composition 75 GeS₂ – 15 In₂S₃ – 10 CsCl présente une fenêtre optique élargie, rendant ce verre transparent dans le visible.

3.3. Transparence des nouveaux verres :

Les deux séries de compositions de verre précédentes ont été caractérisées optiquement par des mesures du coefficient d'absorption linéaire α (qui permet notamment de renseigner sur le band-gap optique des matériaux).

La recherche d'un verre de dispersion différente doit respecter les spécifications en matière de transparence optique, en sachant que pour avoir un verre satisfaisant les applications potentielles, un coefficient « α » proche de 0 (plus précisément $< 0,02 \text{ cm}^{-1}$) est nécessaire à une longueur d'onde de 550nm. L'impact du changement de composition sur la transparence du matériau est donc mis en exergue par la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour ces différents matériaux. La Figure 4.3 ci-dessous montre ces évolutions pour la série 1 : un verre de composition 75 GeS₂ – 15 Ga₂S₃ – 10 CsCl avec une substitution progressive du soufre par du sélénium (en vert), la série 2 : pour un verre de composition 72 GeSe₂ – 18 Ga₂Se₃ – 10 CsI avec une substitution progressive du sélénium par du soufre (en bleu) et le verre de composition 75 GeS₂ – 15 In₂S₃ – 10 CsCl (en noir). Parmi tous ces verres, seules deux compositions ont un coefficient d'absorption proche de 0 jusqu'à la longueur d'onde 550nm (75 GeS₂ – 15 Ga₂S₃ – 10 CsCl et 75 GeS₂ – 15 In₂S₃ – 10 CsCl).

La Figure 4.4 ci-dessous présente une photo de ces deux verres avec une couleur jaune pour le verre à base de gallium et orange pour le verre à base d'indium.

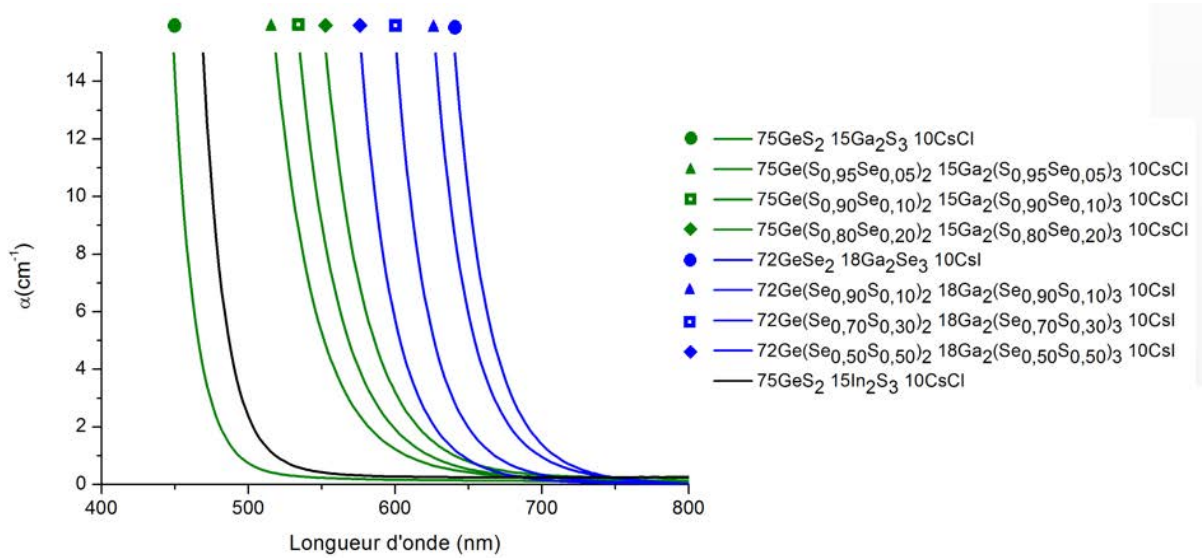


Figure 4.3 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la composition du matériau

La série 1 (en vert) dévoile une variation du band-gap assez marquée dès l'incorporation de 5% de sélénium en substitution du soufre. Ces verres vont alors posséder des transmissions insuffisantes dans le domaine visible. La deuxième série possédant des compositions encore plus riches en sélénium, leur coefficient d'absorption est encore plus élevé dans le visible.

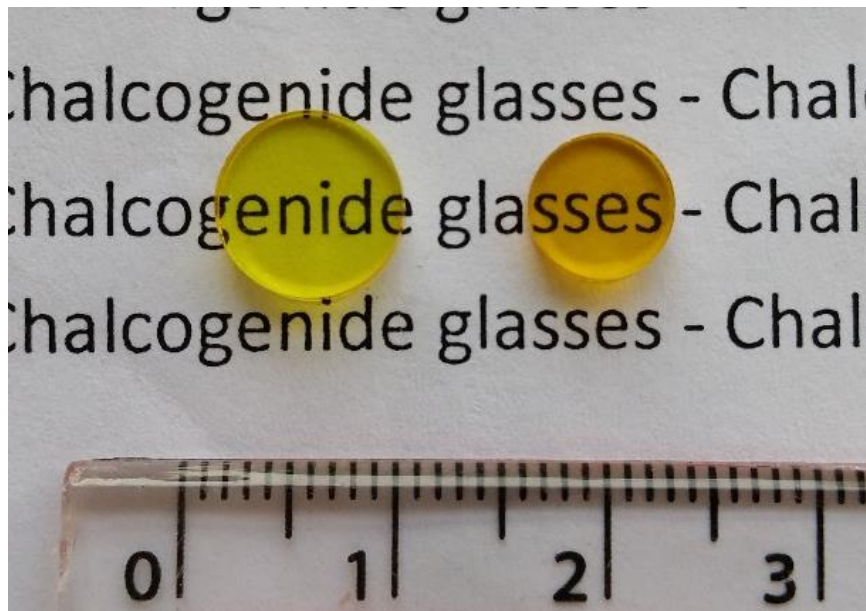


Figure 4.4 : Pastille de $75 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 10 \text{ CsCl}$ (à gauche, de couleur jaune) et $75 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ In}_2\text{S}_3 - 10 \text{ CsCl}$ (à droite de couleur orange)

Ce sont donc les deux compositions $75 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 10 \text{ CsCl}$ et $75 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ In}_2\text{S}_3 - 10 \text{ CsCl}$ qui possèdent les propriétés les plus intéressantes avec des transmissions suffisantes pour une imagerie dans le visible tout en ayant des transparences étendues jusque $11,5 \mu\text{m}$ dans

l'infrarouge. De plus, les dispersions de ces deux verres dans la bande SWIR sont différentes (des valeurs de 69 et 78 pour les compositions à base d'indium et de gallium respectivement). Une étude plus poussée des propriétés optiques (mesure des dispersions dans les autres bandes) de cette nouvelle composition à base d'indium est nécessaire afin de vérifier s'il est possible d'obtenir des dispersions plus variées dans les différentes bandes (visible, SWIR, infrarouge 3-5 μm et infrarouge 8-12 μm).

4. Protection des matériaux contre la corrosion:

4.1. Corrosion des verres :

La transmission dans le domaine visible des verres synthétisés dans le système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsCl}$ est améliorée par addition progressive de CsCl . Ce composé assez hygroscopique va dégrader les propriétés optiques. Il est aussi à l'origine de propriétés mécaniques plus faibles lorsqu'il est ajouté dans de grande proportion puisqu'il va augmenter le nombre de liaisons non pontantes dans le réseau vitreux [15]. Nous nous sommes ainsi intéressés à ce phénomène de corrosion du verre par l'humidité ambiante. La Figure 4.5 ci-dessous montre les bandes d'absorption existantes dans le domaine infrarouge pour les verres du système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsCl}$.

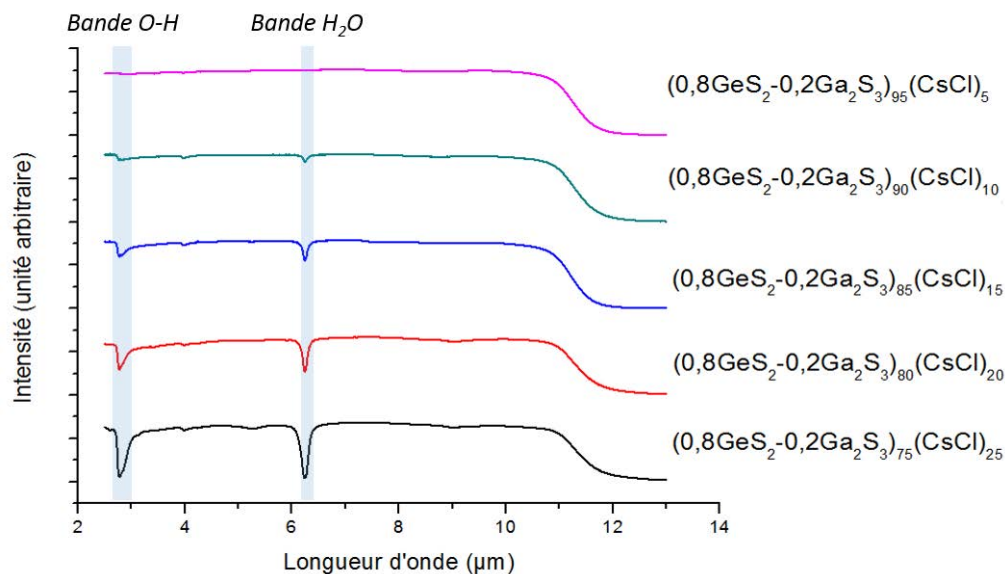


Figure 4.5 : Verres du système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsCl}$ et impact de l'humidité sur les transmissions après synthèse

D'un point de vue optique, l'humidité atmosphérique engendre une détérioration de la transmission avec l'apparition des bandes d'absorption liées aux liaisons hydroxyles et à la vibration des molécules d'eau respectivement situées à 2,9 μm et 6,3 μm . Sur cette figure, les transmissions ont été mesurées sur une série de verres avec un taux de CsCl croissant et une proportion de 80% GeS_2 et 20% Ga_2S_3 . Ces mesures ont été effectuées après polissage optique

du verre à l'éthanol. La taille des bandes d'absorption augmente proportionnellement à la teneur en CsCl. Ces molécules d'eau proviennent vraisemblablement du CsCl.

Ces bandes vont aussi croître avec le temps d'exposition à l'air. Des travaux précédents se sont focalisés sur la composition vitreuse $25\text{GeS}_2 - 25\text{Ga}_2\text{S}_3 - 50\text{CsCl}$ en démontrant une résistance à l'humidité particulièrement faible [16]. Avec cette quantité de CsCl, le verre va transmettre dans l'ensemble du domaine visible jusque $11\mu\text{m}$. Par contre, la transmission va être très fortement dégradée après une exposition de seulement 60 minutes à l'air ambiant. L'addition d'halogénure d'alcalin en grande proportion dans les verres de chalcogénures va induire une réduction de la durabilité chimique de ces derniers. Pour résoudre ce problème et protéger les verres, une couche mince peut être déposée à la surface du verre pour l'isoler de l'environnement extérieur. Nous allons consacrer la partie suivante à améliorer la durabilité chimique des verres précédemment présentés en appliquant sur les deux faces de l'échantillon des couches minces en différents matériaux. Ces couches protectrices déposées par pulvérisation cathodique vont servir à isoler le matériau de l'environnement extérieur pour éviter la corrosion du verre.

4.2. Dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique :

Le procédé de pulvérisation cathodique a été utilisé pour déposer une couche protectrice sur nos matériaux. Cette technique de dépôt sous vide fonctionne à température ambiante en présence d'un plasma d'argon. La machine utilisée pour ces dépôts est une Plassys MP600s avec trois cathodes. Composé d'une enceinte de dépôt et d'un groupe de pompage primaire et secondaire, cet ensemble est commandé par ordinateur. Le matériau à déposer (sous forme de disque) est placé à la surface des cathodes. Ces électrodes refroidies par eau sont portées sous tension négative tandis qu'une seconde électrode (anode) va servir de porte-substrat et va être maintenue à la masse. La Figure 4.6 ci-dessous présente l'enceinte de pulvérisation avec le mouvement des différents éléments entrant en jeu pendant le dépôt. L'argon injecté dans l'enceinte va s'ioniser sous l'effet du champ électrique créé entre les deux électrodes (Figure 4.7).

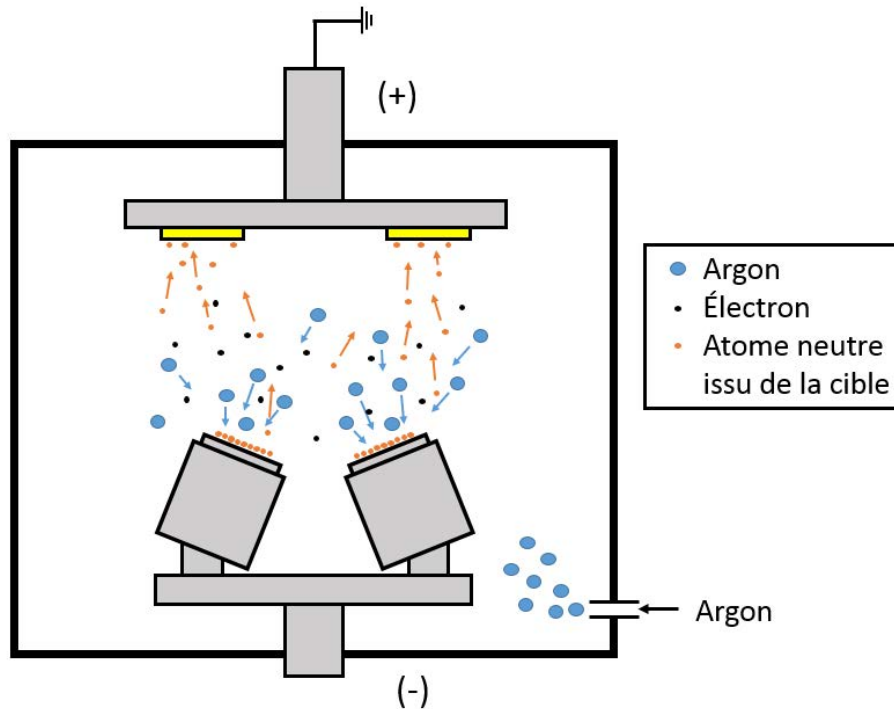


Figure 4.6 : Enceinte de pulvérisation

Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent localisé entre les deux électrodes. Ce gaz va contenir les électrons qui vont être attirés par l'anode et les ions argon par la cible (cathode). L'impact des ions positifs va éjecter les atomes constituant la cible et les déposer sur les substrats [17].

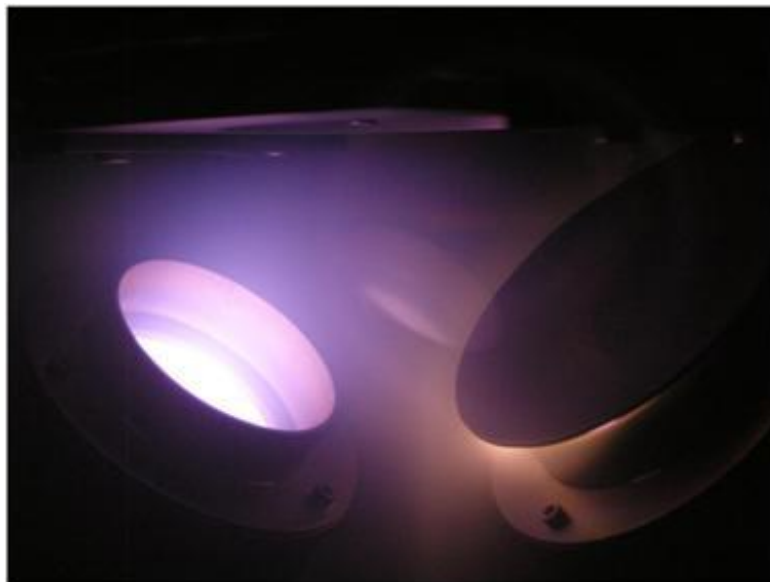


Figure 4.7 : Plasma froid formé lors du dépôt par pulvérisation cathodique

La machine utilisée est une pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron. En effet, pour déposer des composés isolants, il faut utiliser des tensions alternatives radiofréquences. De plus, l'effet magnétron va permettre d'accroître la vitesse de dépôt en

créant un champ magnétique intense parallèlement à la cible. Le plasma va ainsi être confiné dans une zone proche des cibles.

Pour protéger nos échantillons, des dépôts ont été effectués sur les deux faces des disques de verre. La corrosion des échantillons par l'humidité de l'air étant un phénomène surfacique, une protection de ces faces permettrait une augmentation de la durabilité chimique de nos échantillons. Des dépôts de fluorure de calcium et de sulfure de zinc ont été successivement réalisés car ces deux matériaux possèdent des transparences étendues qui ne vont pas affecter la fenêtre de transmission de notre verre multi-spectral. Ces différents matériaux ont permis d'étudier les conditions optimales de dépôt pour parvenir à une protection des échantillons.

Les échantillons qui serviront de substrats, sont donc découpés dans un barreau de verre sous forme de disques, puis un polissage optique du verre à l'éthanol va être effectué. Ces échantillons sont ensuite nettoyés à l'éthanol puis à l'acétone et directement placés dans l'enceinte de dépôt. Les échantillons sont placés sur le support en rotation et maintenus à température ambiante. Dans un premier temps, un nettoyage des substrats par etching et préputtering de la cible est réalisé avant de commencer le dépôt de la couche.

La première étape consiste à nettoyer la surface des échantillons (etching) et ainsi avoir une meilleure adhérence de la couche en attaquant leurs surfaces par le plasma d'argon pendant 5 minutes. Lors de cette étape, les paramètres de pression et de puissance sont fixés : pression : 0,01 mBar et puissance de dépôt : 24 W.

La seconde étape consiste à nettoyer la surface de la cible en appliquant une tension positive et diriger le plasma sur la cathode pendant 5 minutes. Les paramètres de pression et de puissance sont ajustés en fonction du matériau cible. Le dépôt peut ensuite commencer sur les échantillons avec des paramètres qui seront progressivement optimisés.

4.3. Dépôt de couche en CaF_2 :

Les matériaux multi-spectraux non hygroscopiques pouvant se déposer par pulvérisation cathodique ne sont pas nombreux. Le CaF_2 est reconnu pour sa grande transparence dans le visible et l'infrarouge. Néanmoins, des travaux ont démontré la difficulté de déposer ce matériau par pulvérisation cathodique [18]. Nos premiers tests de dépôt de couche mince en CaF_2 sur des substrats BK7 (substrat de borosilicate commercialisé par Schott AG) ou de silicium présentent des fenêtres de transmission réduite par rapport au matériau cible CaF_2 . Différents paramètres de dépôt (pression, puissance, débit d'argon et nature du substrat) ont été testés pour obtenir une couche de CaF_2 stœchiométrique sur un substrat. Les couches présentées en Figure 4.8 ont été déposées sur BK7 et elles présentent une forte absorption dans le visible. La couche de droite a été obtenue avec une puissance de 15W, un débit d'argon de 30 sccm et une pression de 8.10^{-3} mbar. La couche centrale légèrement plus transparente a été obtenue pour une puissance de 10W avec un débit d'argon de 30sccm et une pression de 8.10^{-3} mbar. Bien

que les paramètres de dépôt aient fait l'objet d'une optimisation, ces couches ne sont pas suffisamment transparentes et leurs durabilités chimiques posent problème.

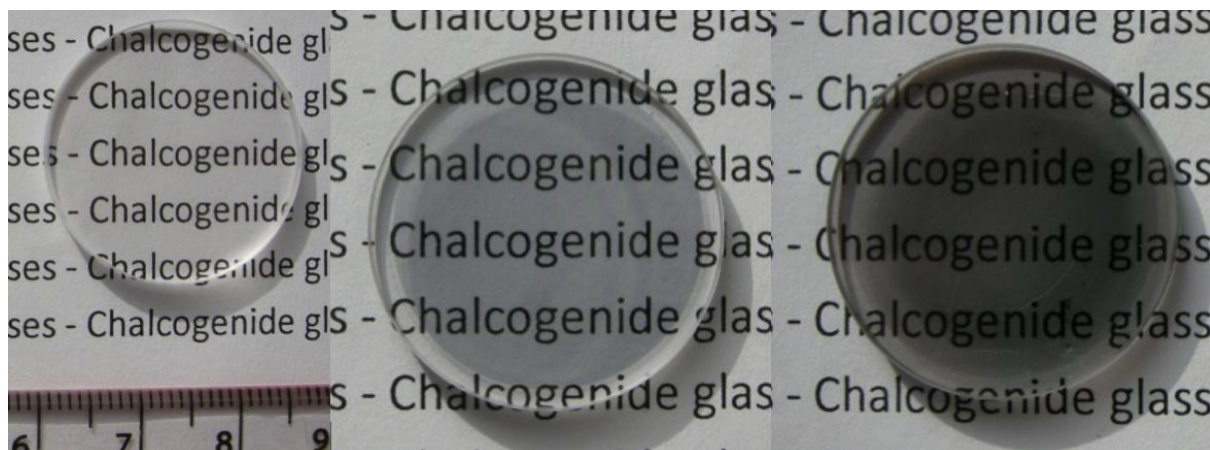


Figure 4.8 : Dépôt de CaF_2 sur substrat BK7 (sans dépôt (gauche), dépôt à 10W (milieu) et dépôt à 15W (droite))

Des mesures des compositions des dépôts de CaF_2 ont été effectuées sur nos échantillons. Le Tableau 4.7 permet de comparer la stœchiométrie des dépôts réalisés à faible (15W) et forte (40W) puissances. Le rapport Ca/F est calculé après détermination des compositions atomiques des différents matériaux par analyse dispersive en énergie (EDS energy dispersive spectroscopy). La proportion doit être théoriquement égale à 0,5 pour le matériau CaF_2 .

Tableau 4.7 : Etude de composition par EDS des dépôts

	Rapport Ca/F
Cible	0,62
Dépôt faible puissance	0,95
Dépôt forte puissance	1,31

Pour les résultats collectés dans le Tableau 4.7, le matériau cible est un monocristal de CaF_2 . Le déficit en fluor constaté par EDS est certainement dû à l'incertitude des mesures en raison notamment de la légèreté de l'élément fluor. On peut constater cependant que les dépôts à faible ou forte puissance induisent des déficiences plus ou moins grandes en fluor. Une grande puissance de dépôt va induire une grande perte en fluor et l'obtention d'une phase non stable et opaque dans le domaine visible. De plus, ces dépôts vont présenter des microstructures différentes selon les puissances de dépôt. La Figure 4.9 ci-dessous présente les observations sous microscope électronique à balayage (MEB). Ces résultats montrent l'obtention d'une microstructure plus fine pour un dépôt à faible puissance (15W).

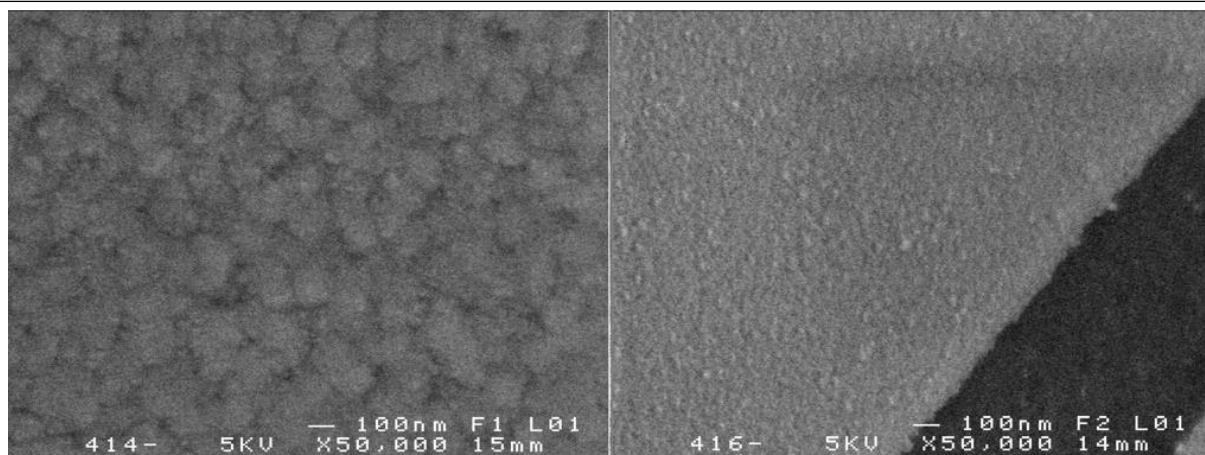


Figure 4.9 : Observation MEB des dépôts CaF_2 à faible (droite) et forte puissance (gauche)

4.4. Dépôt d'une couche de ZnS :

4.4.1. Etude des paramètres de dépôt :

Des tests préliminaires réalisés sur substrats BK7 et silicium ont permis d'obtenir des couches de ZnS de bonne qualité. Une étude de dépôts de ZnS sur des substrats de composition vitreuse $63\text{GeS}_2\text{-}22\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ a ainsi été menée. Des dépôts d'une épaisseur de 750nm ont été appliqués sur les deux faces de ces verres avec des puissances différentes (Figure 4.10). A forte puissance (100W), le dépôt va avoir une couleur plus sombre et donc une transparence moins grande dans le domaine visible qui est probablement la conséquence d'une déficience en soufre.

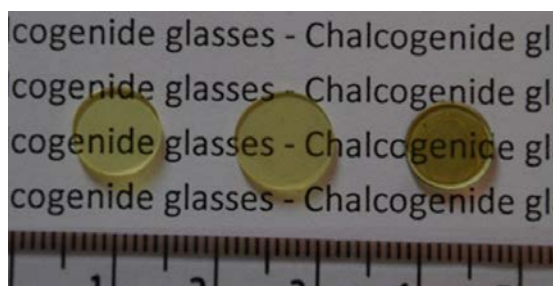


Figure 4.10 : Dépôt de ZnS sur le verre $63\text{GeS}_2\text{-}22\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ avec de gauche à droite : sans dépôt, à faible puissance (40W) et à forte puissance (100W)

La pulvérisation cathodique est une technique couramment utilisée pour le dépôt de ZnS [19]–[22]. L'effet protecteur de la couche mince va être évalué en étudiant la transmission du verre en fonction du temps d'exposition à l'air. L'évolution des bandes d'absorption liées à la corrosion de surface situées à $2,9\mu\text{m}$ (liaison O-H) et $6,3\mu\text{m}$ (molécule H_2O) seront étudiées. La Figure 4.11 ci-dessous présente la croissance des différentes bandes d'absorption sans revêtement protecteur et avec une couche de ZnS déposée à faible puissance (40W). La croissance des bandes d'absorption dans le cas d'un dépôt à forte puissance n'est pas représentée sur la figure mais la valeur de croissance de la bande à $6,3\mu\text{m}$ est comparée au dépôt à faible puissance. Ces données sont rassemblées dans le Tableau 4.8 qui montre une différence très nette entre les deux dépôts protecteurs. En effet, à faible puissance, la bande d'absorption

à $6,3\mu\text{m}$ augmente de 4% après 280h d'exposition à l'air tandis que pour un dépôt à forte puissance cette même bande va croître de 17% en 287 heures.

Tableau 4.8 : Croissance de la bande d'absorption à $6,3\mu\text{m}$ entre $t=0$ et la dernière mesure

	Bande à $6,3\mu\text{m}$	dernière mesure (heure)
Sans dépôt	25%	282
Dépôt forte puissance (100W)	17%	287
Dépôt faible puissance (40W)	4%	272

Après 287 heures, l'état de surface de l'échantillon est détérioré menant à une transmission générale qui va décroître pour l'ensemble des longueurs d'onde (Figure 4.11). Cette détérioration est facilement observable au microscope optique.

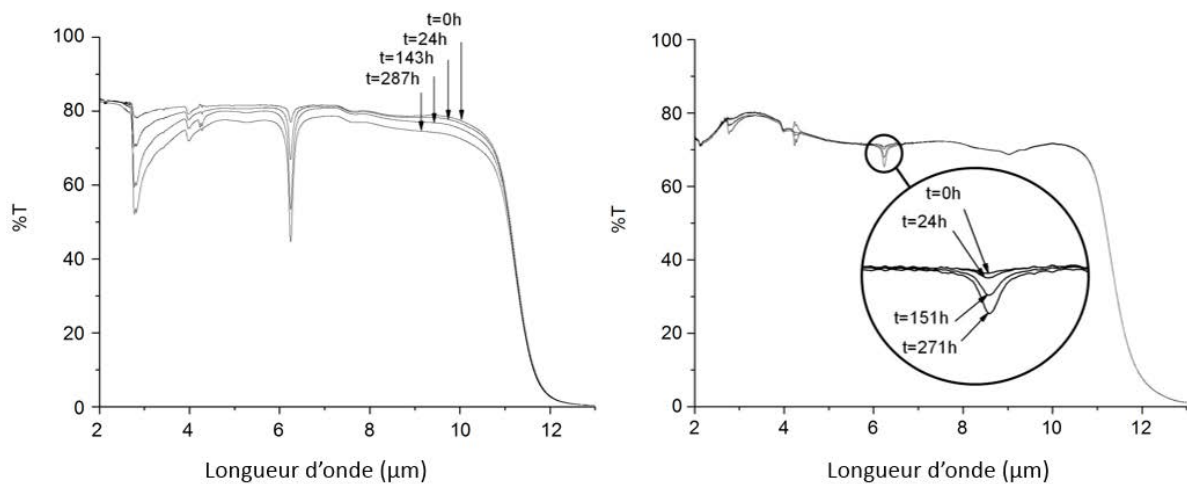


Figure 4.11 : Evolution de la transmission du verre $63\text{GeS}_2 - 22\text{Ga}_2\text{S}_3 - 15\text{CsCl}$ en fonction du temps d'exposition à l'air avec (droite) et sans (gauche) protection

Les morphologies des deux couches ont été observées par MEB. Une structure colonnaire est visible sur les deux images des couches minces de ZnS (Figure 4.12), cette structure est communément observée pour ce type de dépôt [22]. Les épaisseurs de ces deux films sont d'environ 750nm pour pouvoir comparer leurs efficacités de protection sur les échantillons. Lorsque l'on observe l'interface entre la couche et le substrat vitreux, le dépôt à faible puissance démontre une continuité qui est moins évidente pour le dépôt à forte puissance. Cet élément est un point qui permettrait d'expliquer la différence d'efficacité de protection entre les deux dépôts.

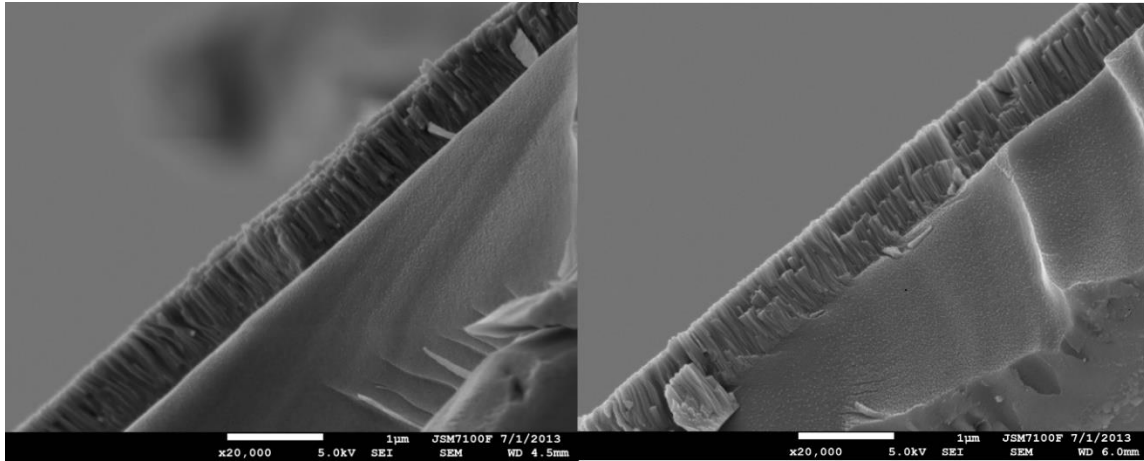


Figure 4.12 : Photos par MEB de dépôts de ZnS à forte puissance (gauche) et faible puissance (droite)

Pour aller plus loin, les structures cristallines des deux films ont été examinées par diffraction des rayons X. La Figure 4.13 ci-dessous présente les deux diagrammes de diffraction avec deux pics majeurs localisés à $2\theta = 28,5^\circ$ et 59° correspondant respectivement au plan (111) et (222) de la structure cubique ZnS blende. Ce résultat indique que pour un dépôt à faible puissance, le ZnS est formé uniquement de la phase cubique du ZnS. Pour la couche obtenue avec une forte puissance (diagramme A), un autre pic est localisé à $2\theta = 30,6^\circ$ correspondant au plan (101) de la phase hexagonale du ZnS wurtzite.

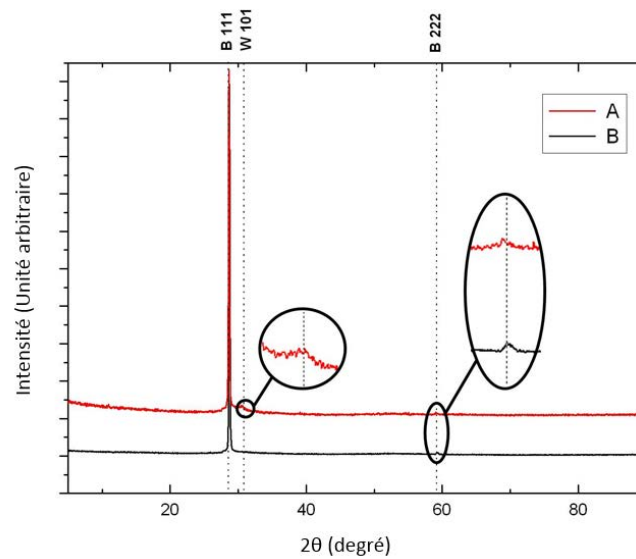


Figure 4.13 : Analyse DRX des dépôts de ZnS à forte (A) et faible (B) puissances

L'estimation de la taille moyenne des cristallites peut être faite en utilisant l'équation de Scherrer [22]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.4)$$

Avec D la taille moyenne des cristallites, λ est la longueur d'onde des rayons X (0,15406nm), β est la largeur à mi-hauteur (FWHM = full width at half maximum) et θ est la

moitié de l'angle de diffraction. Pour estimer ces tailles de cristallites, le pic le plus intense ($2\theta = 28,5^\circ$) sera utilisé pour réaliser les calculs. Les tailles moyennes obtenues et les valeurs FWHM sont listées dans le Tableau 4.9. Une forte puissance de dépôt permet d'obtenir un dépôt plus rapide, mais semble donner des cristallites de tailles supérieures à celles obtenues à faible puissance.

Tableau 4.9 : Estimation des valeurs FWHM et tailles de cristallites pour les films de ZnS

Echantillon	FWHM (degré)	Tailles des cristallites (nm)
Forte puissance (100W)	0,128	64,2
Faible puissance (40W)	0,154	53,4

En résumé, le dépôt avec une faible puissance conduit à des cristallites de plus petites tailles avec une structure unique de phase cubique et certainement une couche plus dense qui va permettre d'avoir une meilleure protection. Pour une puissance plus forte, la couche va posséder une microstructure moins fine, contenant plusieurs phases cristallines. Cette étude permet de mettre en avant l'importance de la puissance de dépôt qui permet d'influencer la vitesse de dépôt mais surtout qui modifie la microstructure, paramètre important dans la recherche d'une bonne adhérence de la couche et d'une bonne protection du verre.

4.4.2. Optimisation de ces paramètres :

Après quelques essais, le meilleur résultat de protection de nos échantillons a été obtenu avec les paramètres de dépôt suivants : une puissance de 36W, un débit d'argon de 20 sccm et une pression de 8.10^{-3} mbar. Pour ces essais, la composition $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ stable contre la cristallisation a été utilisée. Sur la Figure 4.14, l'évolution de la transmission de ce verre est montrée pour un verre sans protection (figure de gauche) et avec un dépôt de ZnS sur les deux faces (figure de droite). D'un point de vue optique, comme il a été précédemment constaté, l'atmosphère engendre une détérioration de la transmission avec l'apparition des bandes d'absorption liées à la corrosion de l'eau situées à $2,9\mu\text{m}$ et $6,3\mu\text{m}$. Les défauts de surface liés à ce phénomène vont engendrer une diffusion et ainsi abaisser le seuil de transmission du verre.

Cependant, avec une fine couche de ZnS ($<1\mu\text{m}$) appliquée par pulvérisation cathodique sur les deux faces du verre avec des paramètres optimisés, le maximum de transmission et les pics d'absorptions restent inchangés après 21 jours d'exposition à l'air. L'évolution des bandes d'absorption a été stoppée. L'épaisseur de ce type de revêtement a été calculée en utilisant un spectrophotomètre Bruker Tensor 37. En utilisant la méthode des enveloppes [23], il a été déterminé que les deux faces ont respectivement une épaisseur de 608nm et 570nm avec une précision de $\pm 0,5\text{nm}$.

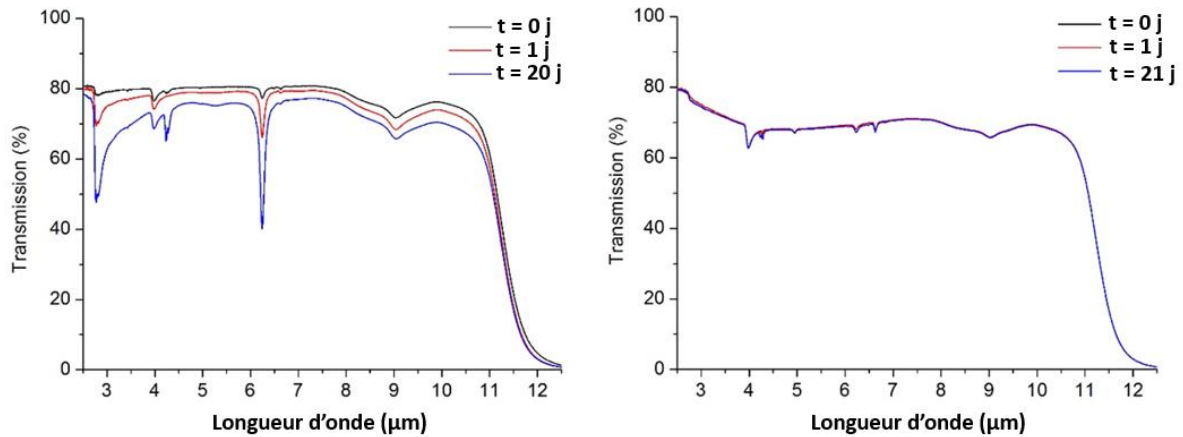


Figure 4.14 : Transmissions de $65\text{GeS}_2 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3 - 15\text{CsCl}$ (sans protection à gauche et avec protection à droite en fonction du nombre de jours)

On peut noter que les revêtements antireflets utilisés en bande 8-12 μm ont généralement une épaisseur de l'ordre de quelques microns [24]. Généralement multicouches et parfois contenant du ZnS [25], ces revêtements sont nettement plus épais que le revêtement de 600nm utilisé ici. Ainsi le revêtement antireflet devrait fournir une bonne protection vis-à-vis de l'humidité présente dans l'atmosphère. En outre, ces résultats permettent d'envisager la synthèse de compositions plus riches en halogénures d'alcalins qui seraient par conséquent plus transparente dans le visible.

5. Dépôt d'un revêtement antireflet :

5.1. Principe du traitement antireflet :

Le rôle majeur d'un revêtement antireflet est de permettre d'améliorer la transmission d'un verre dans certaines bandes d'imagerie spectrale [26]. En effet, l'indice de réfraction dans les matériaux infrarouges est élevé ce qui va induire une réflexion élevée. Par exemple, pour une longueur d'onde de 10 μm , l'indice de réfraction du germanium est égal à 4,0 ce qui signifie que la transmission théorique maximale d'une fenêtre à faces planes et parallèles sans traitement antireflet est de 47%. Cette valeur ne tient pas compte de diffusion et absorption liées aux défauts intrinsèques du matériau. Pour réduire les pertes par réflexion, des couches superficielles vont être appliquées. Les propriétés anti-réfléchissantes de ces couches vont dépendre des interférences produites entre les rayonnements lumineux réfléchis par les faces d'entrée et de sortie au contact du matériau optique. Pour que ces rayons s'annulent, deux conditions doivent être validées, leurs amplitudes doivent être égales et ainsi les rapports des indices au niveau de chacune des interfaces doivent être identiques. La Figure 4.15 ci-dessous présente le schéma d'un dépôt antireflet monocouche.

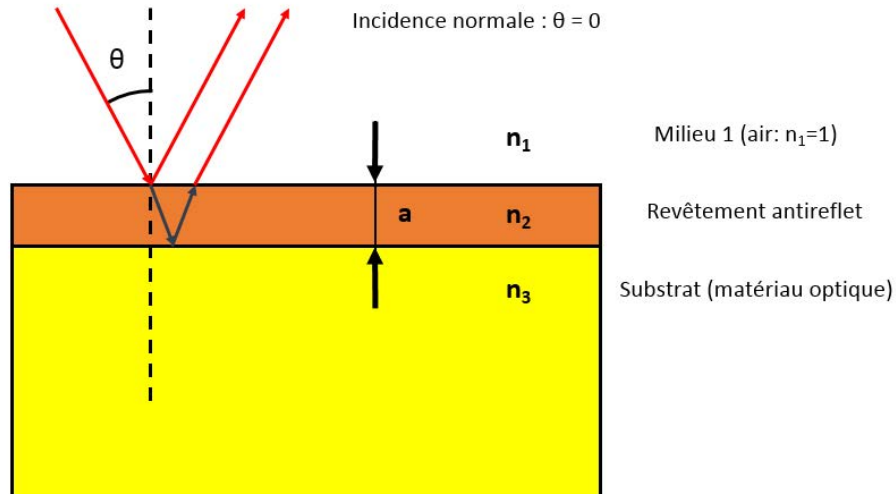


Figure 4.15: Revêtement antireflet monocouche

Avec n_1 : indice du milieu 1 (air), n_2 : indice de la couche et n_3 : indice du substrat, les conditions se traduisent par les relations : $\frac{n_1}{n_2} = \frac{n_2}{n_3}$ d'où $n_2 = (n_1 \cdot n_3)^{1/2}$. Si le premier milieu est l'air ($n_1 = 1$), on en déduit : $n_2 = n_3^{1/2}$. Cette condition d'indice de réfraction est également conditionnée à une épaisseur de couche pour minimiser le facteur de réflexion. L'effet optimum pour une couche antireflet doit avoir une épaisseur optique quart d'onde « a » égale à : $a = \frac{\lambda}{4n_2}$, où λ représente la longueur d'onde où l'on veut minimiser la réflexion. Ce type de traitement antireflet va fonctionner pour une longueur d'onde et sous incidence normale [27]. Dans le cas de traitements multicouches, ceux-ci permettent d'avoir des traitements efficaces sur une bande large et sur une certaine plage d'incidences qui tient compte de l'ouverture numérique souhaitée.

Ces revêtements antireflets ont un rôle double : permettre d'accroître la transmission et de protéger le verre. Plusieurs solutions existent, un revêtement de trois couches composé de ZnSe et PbF₂ a été réalisé sur un matériau KCl par Atanassov [24] ou un double couche ZnS et YbF₃ par Liu [25]. En considérant l'efficacité d'un tel revêtement pour protéger de la corrosion, ce dernier traitement s'avère être une bonne solution pour combiner les deux aspects (protection et antireflet).

Pour nos objectifs, ce sont les bandes du visible, SWIR et infrarouge 8-12 μ m qui doivent être améliorées. Un traitement antireflet multicouche va être déposé sur le verre pour augmenter les transmissions dans les deux bandes spectrales. Les caractéristiques et l'élaboration de ces dépôts réalisés par Thales-Angénieux ne sont pas détaillées dans ce manuscrit. Par contre l'efficacité de ces traitements pour une face traitée d'un échantillon de composition 75 GeS₂-15 Ga₂S₃-10 CsCl est démontrée dans le paragraphe ci-dessous.

5.2. Traitement antireflet sur le verre $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$

Pour une application industrielle, ces verres vont être recouverts d'un traitement antireflet mis au point et déposé par notre partenaire industriel Thales-Angénieux. Des échantillons de la première composition $75\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ ont ainsi été traités sur une seule face. Les résultats de ces traitements sont rapportés en Figure 4.16 pour les bandes du visible et de l'infrarouge 8-12 μm et en Figure 4.17 pour les bandes SWIR et 8-12 μm .

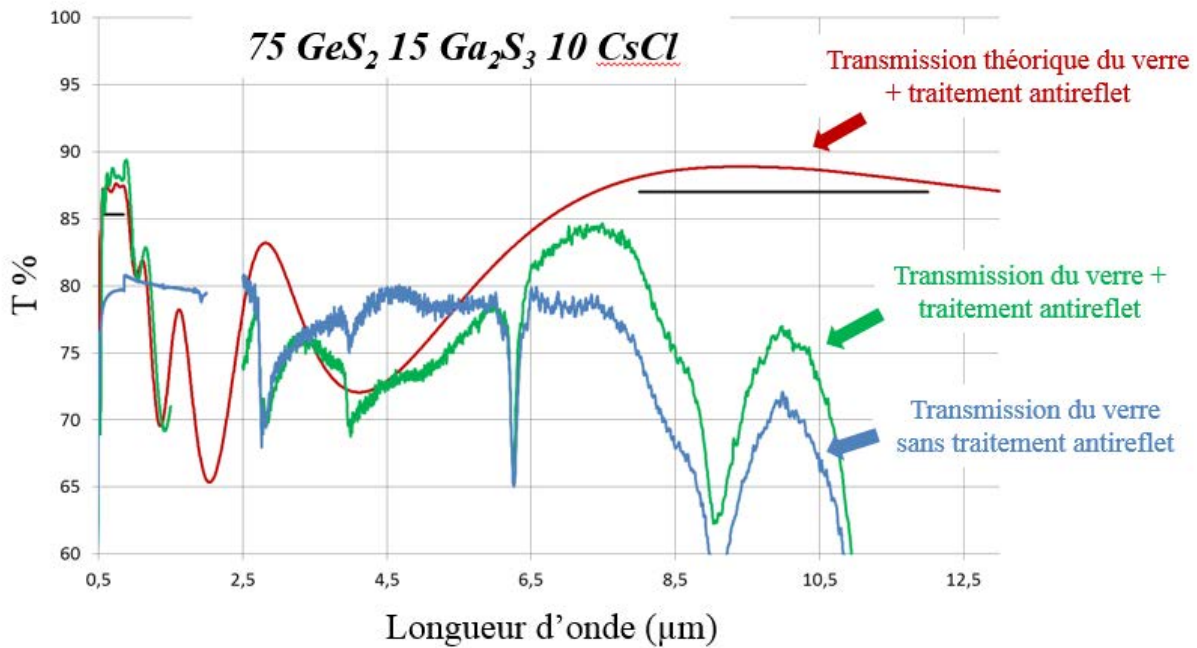


Figure 4.16 : Traitement antireflet pour les bandes visible et 8-12 μm

Les deux figures présentent trois courbes différentes, la courbe rouge représente le traitement antireflet théorique pour notre échantillon, la courbe bleue représente la transmission du verre et la courbe verte représente la courbe obtenue après traitement antireflet. En plus de ces courbes, deux zones d'intérêt sont représentées en noir. Ces zones permettent d'identifier les bandes qui doivent être améliorées. Les résultats de ces traitements démontrent de nettes améliorations des transmissions en bande visible et SWIR, on remarque que dans les deux cas, les courbes vertes vont suivre les courbes rouges. Par contre, la transmission en bande infrarouge 8-12 μm est peu améliorée après le traitement. En effet, une bande d'absorption liée à la présence de liaisons Si-O dans le substrat va atténuer l'efficacité du traitement. Pour résoudre ce problème, la synthèse d'un verre à plus basse température est à privilégier pour des études futures afin de minimiser la réaction du bain fondu avec l'ampoule de silice utilisée pour la synthèse.

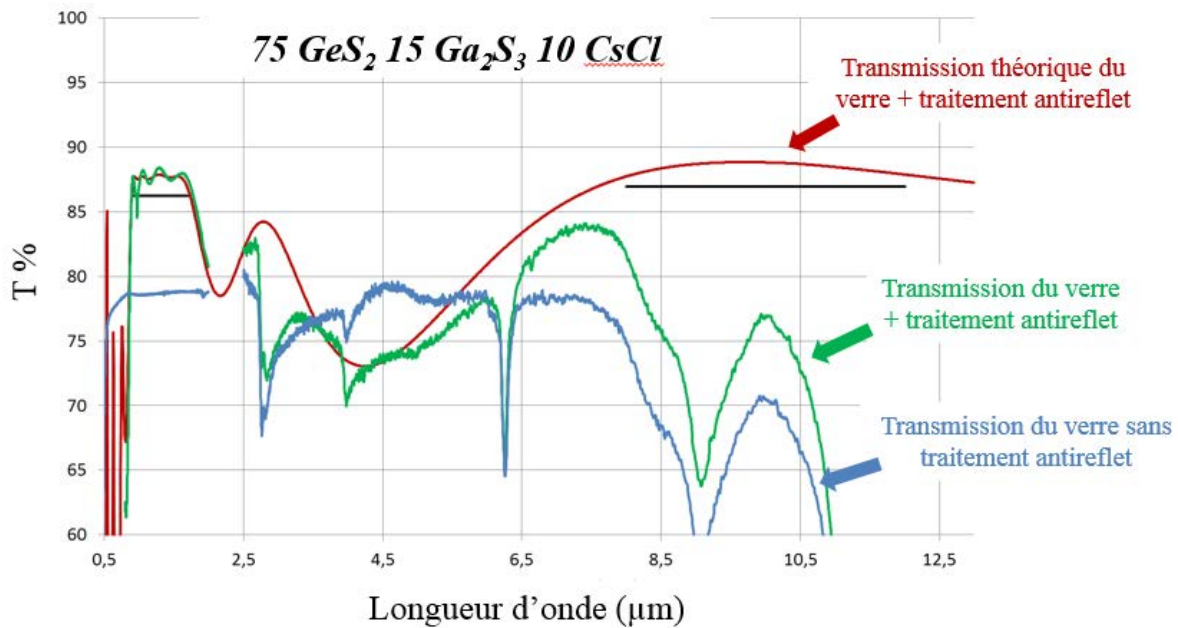


Figure 4.17 : Traitement antireflet pour les bandes SWIR et 8-12μm

Des traitements antireflets supplémentaires sur une face avec pour substrat ZnS ont permis de prouver que ces traitements étaient efficaces pour les trois bandes spectrales (visible, SWIR et infrarouge 8-12μm).

6. Conclusion :

Dans ce chapitre, l'analyse de certains points clés du développement d'optiques moulées a été effectuée en détail. Les valeurs des dispersions au sein du système GeS₂-Ga₂S₃-CsCl n'étant pas assez différentes, la correction d'aberration chromatique sera plus difficile (entraînant des géométries de lentilles plus complexes). Une analyse de ce paramètre démontre qu'un changement de constituants favoriserait une évolution de la dispersion plutôt qu'une variation de la teneur en éléments dans le même système vitreux. Cette analyse a permis d'identifier une composition 75GeS₂ - 15In₂S₃ - 10CsCl qui possède une dispersion différente dans le domaine visible tout en ayant une transparence large bande (de 0,55μm à 11,5μm).

La protection de ces verres contre la corrosion par l'humidité ambiante a aussi été traitée au laboratoire avec le dépôt d'une couche de ZnS. Il a été démontré qu'un traitement de surface dans des conditions optimisées permet d'obtenir de bons résultats en matière de résistance face à la corrosion de l'eau. De plus, un traitement antireflet adapté au verre 75GeS₂ - 15Ga₂S₃ - 10CsCl a permis d'améliorer les transmissions dans les bandes d'imagerie du visible, SWIR et infrarouge thermique 8-12μm.

Bibliographie :

- [1] W. Burckhardt, A. Feltz, and P. Bussemer, “The influence of the structure of different arsenic chalcogenide glasses on the dispersion parameters of Sellmeier and Lorentz-lorentz relation,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 89, pp. 273–281, 1987.
- [2] W. Burckhardt and A. Feltz, “The influence of the structure of different germanium chalcogenide glasses on the molar refraction and its wavelength dependence,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 80, no. 2, pp. 463–470, 1983.
- [3] W. Burckhardt and A. Feltz, “The influence of the structure of different arsenic chalcogenide glasses on refractive index and dispersion,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 118, no. 2, pp. 653–660, 1983.
- [4] W. Burckhardt, P. Bussemer, and U. Dietrich, “Structure and molar refraction and its wavelength dependence at different alkali and ammonium halides,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 85, no. 1, pp. 97–103, 1984.
- [5] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, 4th ed. 1970.
- [6] P. Klocek, *Handbook of infrared optical materials*. Dekker, 1991.
- [7] H. H. Li, “Refractive Index of Alkali Halides and its wavelength and temperature Derivatives,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 5, no. 2, pp. 329–528, 1976.
- [8] E. Guillevic, “Verres de vitrocéramiques de chalcogénures : nouveau procédé de synthèse et dopage par les ions lanthanides,” Université Rennes 1, 2009.
- [9] “Technical data sheet GASIR-1,” WWW.ISPOPTICS.COM. .
- [10] “Technical data sheet IRG22,” www.schott.com/advanced_optics. .
- [11] “Technical data sheet IRG24,” www.schott.com/advanced_optics. .
- [12] “Technical data sheet IRG23,” www.schott.com/advanced_optics. .
- [13] “Technical data sheet IRG25,” www.schott.com/advanced_optics. .
- [14] W. S. Rodney, I. H. Malitson, and T. A. King, “Refractive index of arsenic trisulfide,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 48, pp. 633–635, 1958.
- [15] L. Calvez, H.-L. Ma, J. Lucas, and X.-H. Zhang, “Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 129–132, Jan. 2007.
- [16] Y. Ledemi, L. Calvez, M. Rozé, X.-H. Zhang, B. Bureau, M. Poulain, and Y. Messaddeq, “Totally visible transparent chloro – sulphide glasses based on Ga₂S₃ – GeS₂ - CsCl,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 12, pp. 3751–3755, Dec. 2007.

- [17] J.-J. Bessot, “Dépôts par pulvérisation cathodique,” *Tech. Ing.*, 1985.
- [18] J. G. Cook, G. H. Yousefi, S. R. Das, and D. F. Mitchell, “R.F. magnetron deposition of calcium fluoride,” *Thin Solid Films*, no. 217, pp. 87–90, 1992.
- [19] J. M. Blackmore and A. G. Cullis, “The structure of ZnS thin films deposited by r.f. sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 199, pp. 312–334, Apr. 1991.
- [20] L.-X. Shao, K.-H. Chang, and H.-L. Hwang, “Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 212–213, pp. 305–310, May 2003.
- [21] G. Kedawat, S. Srivastava, S. Sharma, Y. K. Vijay, P. Predeep, M. Thakur, and M. K. R. Varma, “Structural and Optical Properties of RF—Sputtered ZnS Thin Films,” 2011, pp. 83–85.
- [22] D. H. Hwang, J. H. Ahn, K. N. Hui, K. San Hui, and Y. G. Son, “Structural and optical properties of ZnS thin films deposited by RF magnetron sputtering,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, 2012.
- [23] D. P. Arndt, R. M. A. Azzam, J. M. Bennett, J. P. Borgogno, C. K. Carniglia, W. E. Case, J. A. Dobrowolski, U. J. Gibson, T. Tuttle Hart, F. C. Ho, V. A. Hodgkin, W. P. Klapp, H. A. Macleod, E. Pelletier, M. K. Purvis, D. M. Quinn, D. H. Strome, R. Swenson, P. A. Temple, and T. F. Thonn, “Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials,” *Appl. Opt.*, vol. 23, no. 20, pp. 3571–3596, Oct. 1984.
- [24] G. Atanassov, D. Popov, and P.-F. Gu, “Antireflection coatings on KCl single-crystal windows with low optical loss,” *Thin Solid Films*, vol. 261, pp. 256–262, 1995.
- [25] W. Liu, H. Tu, M. Gao, X. Su, S. Zhang, C. Huo, and H. Yang, “High performance DLC/BP and ZnS/YbF₃ double-layer protective and antireflective coatings,” *J. Alloys Compd.*, vol. 581, pp. 526–529, Dec. 2013.
- [26] M. Rozé, L. Calvez, J. Rollin, P. Gallais, J. Lonnoy, S. Ollivier, M. Guilloux-Viry, and X.-H. Zhang, “Optical properties of free arsenic and broadband infrared chalcogenide glass,” *Appl. Phys. A*, vol. 98, no. 1, pp. 97–101, Jan. 2010.
- [27] G. Chartier, *Manuel d’optique*. Hermes Science Publications, 1997.

Chapitre 5

Conduction ionique dans la matrice vitreuse
 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaX}$ avec $X = \text{I}$ ou Cl

Sommaire

1. Introduction	126
2. Electrolyte solide	126
3. Les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaX}$ avec $X=\text{Cl}$ ou I	129
3.1. Les domaines vitreux	129
3.2. Propriétés macroscopiques	130
4. Propriétés optiques	132
5. Conductivité ionique des verres	135
5.1. Spectroscopie d'impédance	135
5.2. Mesures de conductivité	137
6. Système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$	142
7. Conclusion	146

1. Introduction

Comme il a été présenté dans les chapitres précédents, les verres de chalcogénures appartenant au système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ sont des matériaux présentant un intérêt scientifique de par leur indice de réfraction élevé et leur grande transmission dans l'infrarouge. Il est possible de modifier les propriétés de ces verres en dopant la matrice vitreuse en fonction des applications visées. Ces verres possèdent par exemple une grande solubilité pour les ions terres rares et sont par conséquent très prometteurs pour le développement de matériaux luminescents dans l'infrarouge proche et moyen [1], [2]. Comme décrit précédemment, l'ajout d'halogénures d'alcalin permet d'étendre la transparence de ces verres dans le domaine visible, cet ajout peut aussi mener à l'amélioration des propriétés mécaniques en formant des vitrocéramiques [3], [4]. Il a de plus été constaté que l'incorporation d'halogénures d'alcalin peut amener une nette augmentation de la conductivité ionique du verre [5]. En effet, les verres de chalcogénures sont connus pour leurs conductivités ioniques supérieures à celles des verres d'oxyde menant à des applications d'électrolytes solides dans des batteries de nouvelles générations [6], [7].

Dans ce dernier chapitre, l'incorporation de différents halogénures de sodium (NaI et NaCl) dans la matrice vitreuse $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ est étudiée. Les propriétés macroscopiques de ces systèmes ont été caractérisées ainsi que leurs propriétés optiques et de conduction ionique. Une comparaison avec d'autres sels à base de lithium a aussi été réalisée. Cette étude est un travail préliminaire portant sur l'incorporation de sels de sodium pour sélectionner des compositions vitreuses ayant une bonne conduction ionique à température ambiante. C'est pourquoi une étude plus détaillée de l'évolution de la conduction dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$ sera réalisée.

2. Electrolyte solide

Actuellement, le marché du stockage de l'énergie électrochimique est en forte expansion avec notamment des besoins de plus en plus importants pour des applications fixes ou mobiles. Pour répondre aux exigences de ce marché liées à l'évolution des technologies (automobiles, téléphonies,...), il est nécessaire de développer des capacités de stockage d'énergie toujours plus importantes. Une batterie fonctionne sur le principe d'un échange de charges, sous forme d'ions, entre deux électrodes via un électrolyte généralement liquide. L'électrolyte au contact de chacune des électrodes permettra l'échange d'ions et générera le courant électrique.

Les électrolytes liquides à base de lithium sont disponibles depuis de nombreuses années et sont présents dans la majorité des batteries. Cependant l'utilisation de ces électrolytes liquides a engendré l'apparition de problèmes dans le cas de détériorations ou défauts internes. La formation de dendrites peut en effet entraîner des explosions ou inflammations de la batterie, la fuite de cet électrolyte ou une surchauffe de la batterie [8]. Il y a donc actuellement une recherche intensive pour un nouveau type de batterie dit « tout solide », dont l'électrolyte sous forme solide est la partie clé. Cette nouvelle solution permettrait d'augmenter la sécurité et allonger la durée de vie des batteries.

Il existe cependant quelques points limitant leurs utilisations dans le domaine industriel. En effet, les meilleures conductivités des électrolytes solides actuels à température ambiante ($\sigma_i \approx 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) sont toujours nettement inférieures aux conductivités existantes à l'état liquide ($\sigma_i \approx 10 \text{ S.cm}^{-1}$). Les recherches sur ces matériaux (oxydes, oxynitrides et sulfures) ont permis d'élaborer un certain nombre d'électrolytes solides inorganiques à base de lithium qui sont répertoriés sur la Figure 5.1.

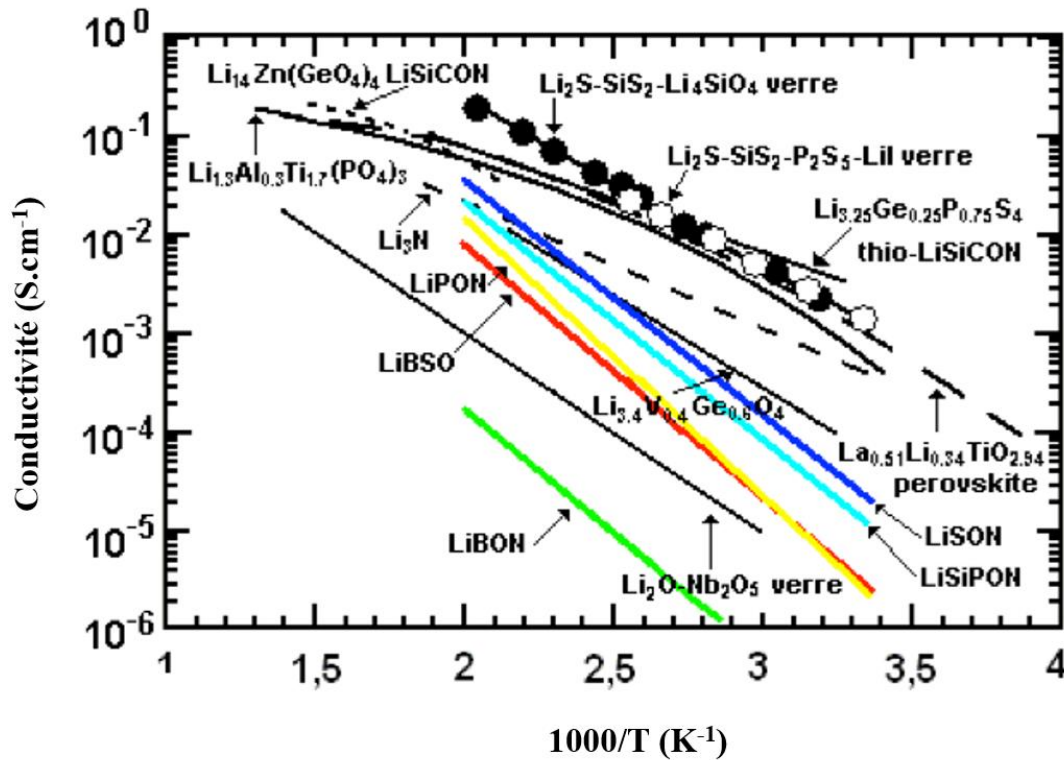


Figure 5.1 : Evolution de la conductivité de matériaux pour électrolytes solides en fonction de l'inverse de la température [9]

Sur ce graphique, l'ensemble des matériaux présente une conductivité à température ambiante comprise entre 10^{-3} et $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Le matériau cristallin possédant la plus haute conductivité est la céramique de type Perovskite (ABO_3) $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ avec ($0 < x < 0,16$) avec une conductivité de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ sous forme monocristalline. Sa synthèse nécessitant des températures de synthèse élevées avec des risques d'engendrer des pertes de LiO_2 vont rendre l'élaboration du matériau compliquée. Ces difficultés expliquent l'intérêt pour des matériaux synthétisés sous forme de couche mince par pulvérisation cathodique avec notamment le LiPON, très largement utilisé aujourd'hui [10]. Ce matériau est préparé à partir d'une cible de Li_3PO_4 sous un plasma d'azote. La conductivité de ce type de matériau vitreux est typiquement de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. L'incorporation d'azote dans les phosphates provoque l'augmentation de la conductivité ionique tout en améliorant la stabilité chimique et la dureté du matériau. Les effets bénéfiques de l'incorporation d'azote dans la composition de l'électrolyte solide ont donc été utilisés pour valoriser d'autres systèmes tels

que LiBON (réalisé à partir d'une cible de LiBO_2) [11], le LiSiPON (obtenu avec une cible de $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{SiO}_3$) [12] et le LiSON (réalisé à partir d'une cible de Li_2SO_4) [13].

Depuis un certain nombre d'années, l'étude des verres de sulfure a aussi permis d'identifier des systèmes avec de bonnes conductivités à température ambiante. Le Tableau 5.1 regroupe une liste non exhaustive de différents matériaux ayant de bonnes conceptions ioniques à température ambiante.

Tableau 5.1 : Conductivités de différents matériaux cristallins ou vitreux (en gras) avec une incorporation d'anions mobiles de lithium (jaune) et sodium (orange)

Matériau	Composition	Conductivité ionique à 25°C (S.cm^{-1})	Références
LLTO	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ avec $0 < x < 0,16$	10^{-3}	[14]
NASICON	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	3.10^{-3}	[15]
LISICON	$\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$	10^{-6}	[16]
Thio-LISICON	$\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{S}_4$	$6,5.10^{-5}$	[17]
LiSiPON	$\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{PO}_{1,6}\text{N}_{1,3}$	$1,2.10^{-5}$	[12]
LiSON	$\text{Li}_{0,29}\text{S}_{0,28}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,09}$	2.10^{-5}	[13]
LiBON	$\text{Li}_{3,09}\text{BO}_{2,53}\text{N}_{0,52}$	$2,3.10^{-6}$	[11]
LiPON	$\text{Li}_{2,88}\text{PO}_{3,73}\text{N}_{0,14}$	$2,3.10^{-6}$	[10]
Verres et vitrocéramiques à base de soufre	$70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$	$3,2.10^{-3}$	[18]
NASICON-type	$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$	$2,2.10^{-3}$	[19]
Verres et vitrocéramiques à base de soufre	Na_3PS_4	$4,6.10^{-4}$	[20]

L'ajout de cations mobiles (lithium ou sodium) permet d'avoir des électrolytes vitreux ayant des conductivités comparables aux meilleurs matériaux monocristallins. Les verres du système $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ étudié par Mizuno et al. en 2005 ont permis de synthétiser des verres ayant des conductivités de $5,4.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et des vitrocéramiques avec des conductivités atteignant $3,2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. En 2014, pour des verres à base de sodium la composition Na_3PS_4 a donné lieu à la synthèse de vitrocéramique par Hayashi et al. avec des conductivités atteignant $4,6.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Ces synthèses réalisées par mécano-synthèse suscitent un engouement particulier pour

les verres de chalcogénures qui se révèlent être de très bons conducteurs ioniques. Récemment, une incorporation d'halogénure d'alcalin a aussi été étudiée dans d'autres systèmes tels que $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ et $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-NaI}$ [21], [22]. Dans ces deux cas, l'ajout de LiI et NaI s'est caractérisé par une augmentation de la conductivité par rapport à la matrice vitreuse $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ et Na_3PS_4 .

Dans le but d'explorer de nouvelles pistes, ce travail préliminaire présente une étude de la conductivité de verres de chalcogénures à base de soufre et de sodium. En effet, le sodium est plus abondant et moins onéreux que le lithium. Ces travaux vont ainsi se focaliser, dans un premier temps, sur l'étude des domaines vitreux dans les deux systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaX}$ avec $X=\text{Cl}$ ou I . L'évolution des paramètres macroscopiques (températures T_g , T_x , ΔT et masse volumique) en fonction de la teneur en NaX ($X=\text{Cl}$ ou I) dans ces deux systèmes va être décrite et commentée. Dans un second temps, la variation des paramètres de conductivité (conductivité à température ambiante et énergie d'activation) est analysée selon le pourcentage atomique de sodium et la nature du sel. Enfin, ces résultats sont aussi discutés au regard d'autres verres de chalcogénures dopés lithium.

3. Les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaX}$ avec $X=\text{Cl}$ ou I

3.1. Les domaines vitreux

Les domaines vitreux des deux systèmes à base de soufre $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ avec ajout d'halogénure de sodium (NaI et NaCl) sont reportés sur la Figure 5.2.

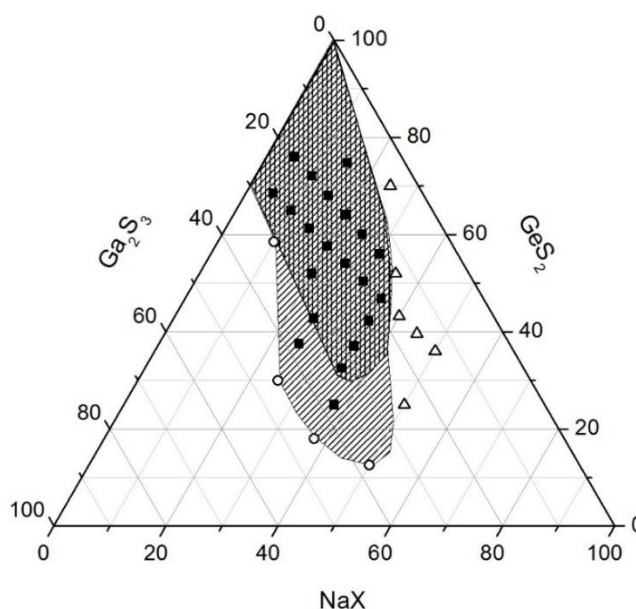


Figure 5.2 : Système vitreux $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaX}$ avec $X=\text{Cl}$ (rayures verticales) : domaine issu de travaux de Tver'Yanovich [23] et al. ou $X = \text{I}$ (rayures horizontales) : point noir (échantillon vitreux), point vide (échantillon partiellement cristallisé) et triangle vide (échantillon totalement cristallisé)

Le premier domaine vitreux avec ajout de NaCl apparaît avec des rayures verticales, il a été préalablement déterminé par Tver'Yanovich et al. en 1999 [23]. Le second domaine

vitreux appartenant au système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$ a été identifié au laboratoire en analysant une trentaine de compositions différentes par spectrophotométrie et par analyse de rayons X, il est reporté sur la Figure 5.2 par des rayures obliques. L'ensemble de ces synthèses a été réalisé selon le procédé fusion trempe en tube de silice scellé (de diamètre 9mm et épaisseur de 1,5mm) avec une température de trempe de 900°C. On constate que le domaine vitreux avec addition d'iodure de sodium est plus étendu que celui avec du chlorure de sodium, permettant d'introduire jusqu'à 50% de NaI contre 35% pour le NaCl. Il est de plus possible de synthétiser des compositions plus riches en sulfure de gallium.

3.2. Propriétés macroscopiques

Les températures caractéristiques (T_g et T_x), ainsi que les critères de stabilité (ΔT) et de formation (H' , voir chapitre 2 : partie 3.1.2), de plusieurs verres sont rassemblés dans le Tableau 5.2. En complément de ce tableau, la Figure 5.3 présente une évolution de certains de ces paramètres en fonction de la teneur en NaX ($X=\text{I}$ ou Cl), telles que les températures caractéristiques et la masse volumique des verres pour deux séries : $(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaX})_x$ et $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaX})_x$ avec $0 \leq x \leq 15$ et $X = \text{I}$ ou Cl .

Tableau 5.2 : Ensemble des données mesurées pour les différents verres (2 matrices vitreuses distinctes en blanc, ajout de LiI en jaune, ajout de NaCl en rouge et ajout de NaI en bleu) : Température de transition vitreuse T_g , Température de cristallisation T_x , masse volumique ρ et band-gap optique E_g . Il y a également le critère de stabilité vitreuse ΔT et le critère de formation vitreuse $H'=\Delta T/T_g$

Composition	T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 4^\circ\text{C}$)	H' ($\pm 0,008$)	ρ ($\pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$)	E_g ($\pm 0,02 \text{ eV}$)
0,80GeS ₂ –0,20Ga ₂ S ₃	442	520	78	0,109	2,93	2,64
(0,80GeS ₂ –0,20Ga ₂ S ₃) ₉₀ (LiI) ₁₀	406	532	126	0,186	2,99	/
(0,80GeS ₂ –0,20Ga ₂ S ₃) ₉₅ (NaCl) ₅	420	530	110	0,159	2,90	2,73
(0,80GeS ₂ –0,20Ga ₂ S ₃) ₉₀ (NaCl) ₁₀	396	535	139	0,208	2,87	2,81
(0,80GeS ₂ –0,20Ga ₂ S ₃) ₈₅ (NaCl) ₁₅	370	521	151	0,235	2,85	2,83
(0,80GeS ₂ –0,20Ga ₂ S ₃) ₉₅ (NaI) ₅	418	536	118	0,171	2,96	2,63
(0,80GeS ₂ –0,20Ga ₂ S ₃) ₉₀ (NaI) ₁₀	390	541	151	0,228	2,99	2,66
(0,80GeS ₂ –0,20Ga ₂ S ₃) ₈₅ (NaI) ₁₅	364	531	177	0,278	3,02	2,69
0,72GeS ₂ –0,28Ga ₂ S ₃	428	485	57	0,081	3,00	2,58
(0,72GeS ₂ –0,28Ga ₂ S ₃) ₉₀ (LiI) ₁₀	382	498	116	0,177	3,04	/
(0,72GeS ₂ –0,28Ga ₂ S ₃) ₉₅ (NaCl) ₅	410	490	80	0,117	2,96	2,66
(0,72GeS ₂ –0,28Ga ₂ S ₃) ₉₀ (NaCl) ₁₀	394	503	109	0,163	2,92	2,74
(0,72GeS ₂ –0,28Ga ₂ S ₃) ₈₅ (NaCl) ₁₅	383	519	136	0,207	2,89	2,85
(0,72GeS ₂ –0,28Ga ₂ S ₃) ₉₅ (NaI) ₅	413	500	87	0,126	3,01	2,63
(0,72GeS ₂ –0,28Ga ₂ S ₃) ₉₀ (NaI) ₁₀	401	530	129	0,191	3,03	2,68
(0,72GeS ₂ –0,28Ga ₂ S ₃) ₈₅ (NaI) ₁₅	382	/	/	/	3,05	2,70

Sur la Figure 5.3a, nous notons que la température de transition vitreuse a tendance à décroître en fonction du taux d'halogénure de sodium NaX ajouté. Dans le cas de la série $(0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaX})_x$, la T_g décroît de 442°C jusqu'à 370°C et 364°C pour NaCl et NaI respectivement. Pour l'autre matrice vitreuse, $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaX})_x$, la décroissance est moins prononcée puisque les valeurs vont varier de 428°C à 383°C et 382°C pour NaCl et NaI respectivement. Ce comportement est similaire aux résultats obtenus pour l'ajout d'halogénures d'alcalins dans les systèmes précédemment étudiés $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ et $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ [24], [25]. En effet, le nombre de liaisons Ge-S ou Ga-S décroît avec la formation d'entités $\text{Ga}(\text{Ge})\text{S}_{3/2}\text{X}^-$ qui entraîne progressivement la baisse de la réticulation du réseau vitreux. Sur ce graphique, l'influence de l'ajout de NaX dans la série $0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3$ a un effet plus marqué que pour la série $0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3$ démontrant l'importance d'avoir un taux de Ga_2S_3 élevé pour maintenir une T_g haute.

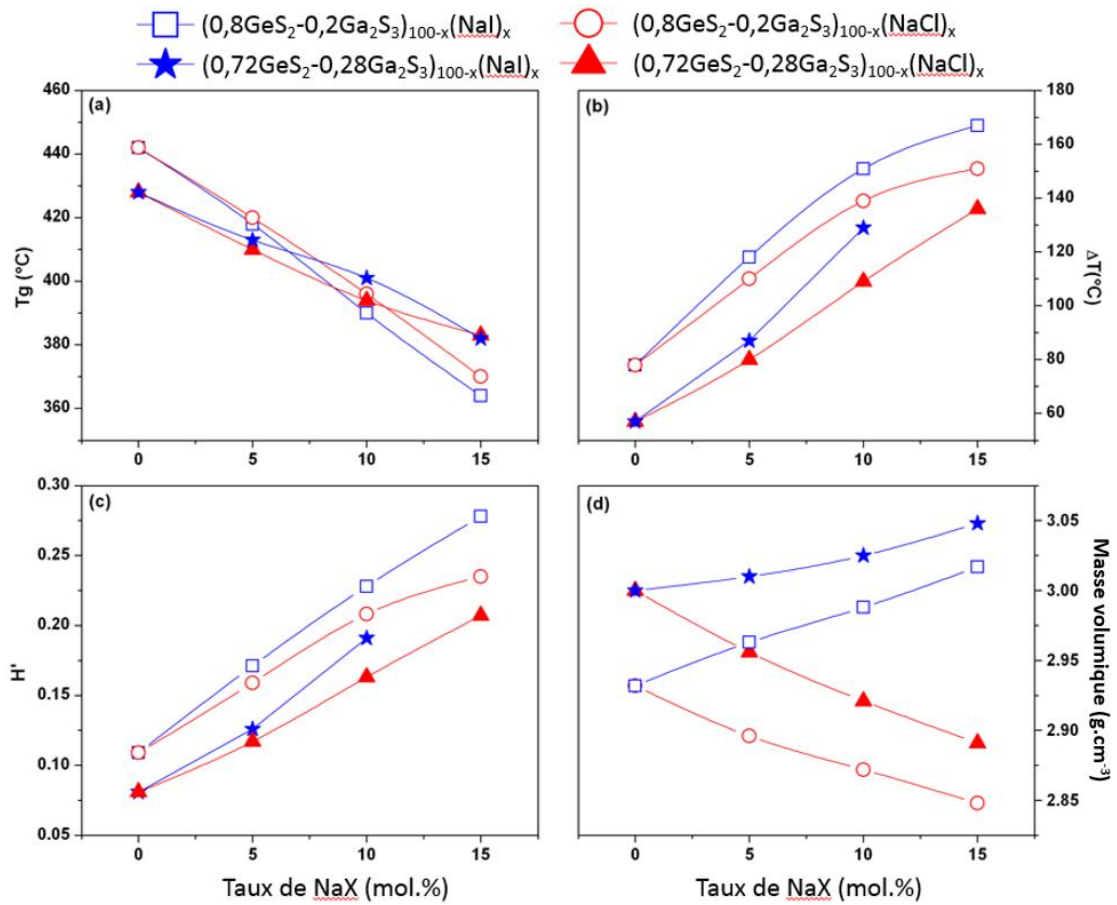


Figure 5.3 : Evolution des paramètres thermiques et de densité en fonction du taux x de NaX avec $0 \leq x \leq 15$ et $X = \text{Cl}$ ou I : (a) la transition vitreuse T_g , (b) la différence ΔT entre T_g et T_x , (c) le critère de formation vitreuse H' et (d) la densité

Les températures de transition vitreuse T_g , la différence ΔT entre T_g et T_x , le critère de formation vitreuse H' ($H' = \Delta T / T_g$) (voir chapitre 2 : 3.1.2) et les masses volumiques des verres étudiés sont ainsi comparés en fonction de la teneur en halogénure d'alcalin.

Pour ces verres, presque toutes les compositions possèdent des ΔT supérieurs à 100°C prouvant que ces verres sont relativement stables face à la cristallisation, permettant ainsi une mise en forme aisée. L'évolution de ce paramètre en fonction de l'ajout de NaX est montrée sur la Figure 5.3b, où on peut noter une augmentation de celui-ci malgré la diminution de la T_g . En effet, la température de cristallisation des verres reste relativement stable malgré l'incorporation d'halogénures de sodium. De plus, l'influence de NaI comparée à NaCl est plus marquée pour ce paramètre qui affiche une pente plus forte. Comme il a été constaté pour d'autres travaux portant sur des systèmes similaires [26], l'incorporation d'halogénure avec une électronégativité faible et un grand rayon vont avoir tendance à stabiliser le réseau vitreux et favoriser la formation de verre. Le second paramètre H' permet aussi d'étudier la capacité d'un échantillon à former du verre [27]. Son évolution en fonction de l'ajout de NaX est similaire au paramètre précédent pour ces différents verres. Ces deux paramètres démontrent une meilleure stabilité thermique et capacité à former du verre lorsque l'on ajoute un halogénure d'alcalin, plus spécifiquement sous forme iodure. Ce phénomène a été précédemment expliqué par la formation d'un complexe anionique $\text{GaGeS}_{3/2}\text{X}^-$ qui tend à favoriser la formation vitreuse [23]. Dans le Tableau 5.2, sont également données les valeurs des masses volumiques de différents verres ayant pour matrice de départ $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$. L'évolution de la masse volumique des verres en fonction de l'addition de NaCl ou NaI est dévoilée en Figure 5.3d. Lors de l'ajout de NaCl, la densité décroît de façon monotone tandis qu'avec l'ajout de NaI, ce paramètre va progressivement augmenter. Si on suppose que l'organisation structurale de ces deux verres est identique quel que soit l'halogène incorporé, ces comportements contraires peuvent se justifier par les masses atomiques des sels ajoutés. En effet, par rapport à la masse atomique moyenne des deux matrices vitreuses étudiées, $0,8\text{GeS}_2\text{-}0,2\text{Ga}_2\text{S}_3$ (45,8g) et $0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3$ (45,9g), NaCl possède une masse atomique moyenne de 29,2g et NaI de 75,0g. Autrement dit NaCl est plus « léger » et NaI plus « lourd » que les matrices vitreuses de départ.

4. Propriétés optiques

L'évolution des transmissions des compositions $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaX})_x$ avec $X = \text{I}$ ou Cl et $5 \leq x \leq 15$ est caractérisée par un décalage du début de transmission vers les courtes longueurs d'onde. L'évolution du début de transmission est présentée sur la Figure 5.4 en fonction de la proportion de NaX. Au centre de cette figure, une photographie dévoile un parallélépipède et une pastille obtenus après polissage correspondant respectivement aux compositions $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{NaI})_{10}$ et $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{NaCl})_{10}$ avec des épaisseurs égales d'environ 1mm.

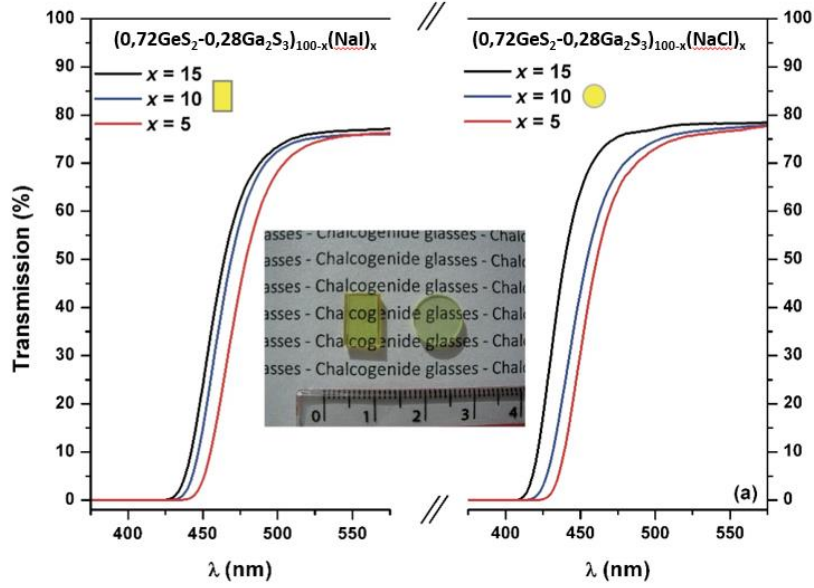


Figure 5.4 : Evolution de la transmission dans le domaine visible pour les verres de composition $(0,72\text{GeS}_2-0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaX})_x$ avec $X = \text{Cl}$ ou I et $5 \leq x \leq 15$. La photographie des échantillons est présentée au milieu du graphique avec un parallélépipède et une pastille pour les compositions $(0,72\text{GeS}_2-0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{NaI})_{10}$ et $(0,72\text{GeS}_2-0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{NaCl})_{10}$ respectivement.

La Figure 5.5 montre l'évolution du band-gap optique E_g pour les quatre compositions de base en fonction de la teneur en halogénure d'alcalin. Dans un premier temps, on peut remarquer que le band-gap croît pour l'ensemble des verres avec l'addition d'halogénure de sodium. Ensuite, on observe une croissance moins prononcée pour l'ajout d'iodure de sodium par rapport au chlorure de sodium. Pour la matrice vitreuse $(0,80\text{GeS}_2-0,20\text{Ga}_2\text{S}_3)$, le band-gap va évoluer de 0,05eV et 0,19eV en ajoutant respectivement 15%mol de NaI et de NaCl. Dans le cas de la seconde matrice vitreuse $(0,72\text{GeS}_2-0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)$, le band-gap croît de 0,12eV pour NaI et 0,27eV pour NaCl.

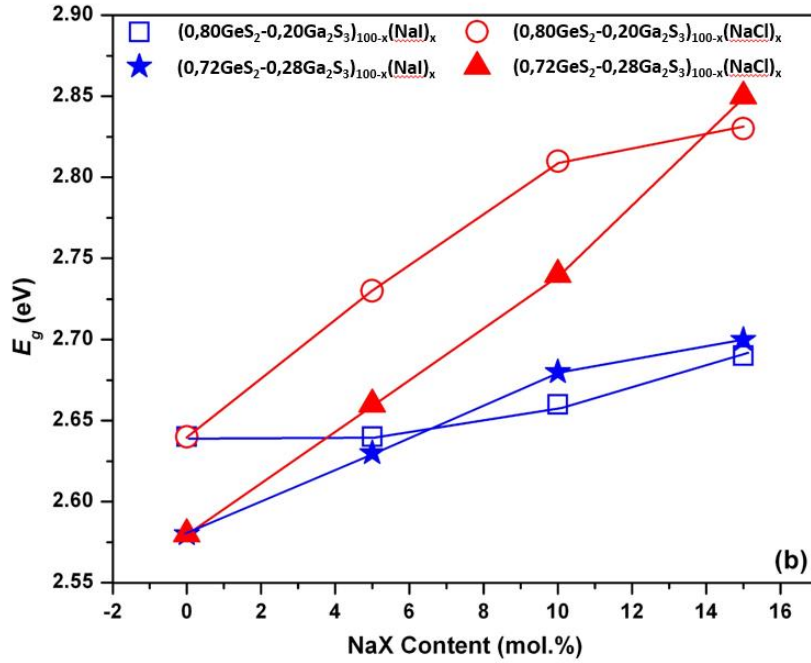


Figure 5.5 : Evolution du band-gap optique des verres $(0,80\text{GeS}_2-0,20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaX})_x$ et $(0,72\text{GeS}_2-0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaX})_x$ avec $X=\text{I}$ ou Cl et $5 \leq x \leq 15$

Ces évolutions sont généralement observées quel que soit l'halogénure d'alcalin introduit dans un verre de chalcogénure [24], [28]. L'incorporation d'halogénure d'alcalin induit une rupture des liaisons Ge-S ou Ga-S formant alors des entités tétraédriques $\text{Ga}(\text{Ge})\text{S}_{4-y}\text{X}_y$. En d'autres termes, le nombre moyen de liaisons Ge-S et Ga-S va être réduit et le nombre de liaisons non pontantes Ge-Cl et Ge-I va augmenter. Dans le Tableau 5.3 ci-dessous, les différences entre les électronégativités des deux éléments formant les liaisons Ga-S et Ge-S vont avoir des valeurs inférieures à celles obtenues pour les liaisons Ga-Cl, Ge-Cl, Ga-I et Ge-I. Pour ces valeurs, l'électronégativité moyenne du matériau va augmenter si les anions Cl^- ou I^- sont ajoutés à la composition menant à un changement de band-gap E_g . En effet, cette augmentation de l'électronégativité globale du verre va permettre de diminuer la délocalisation des électrons non liants du soufre et ainsi ouvrir le band-gap optique. [29]

Tableau 5.3 : Electronégativités (échelle de Pauling) des éléments et les différences entre les électronégativités des deux éléments formant les liaisons présentes dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$ [30]

Elément	χ	Liaison	$\Delta\chi$
Ga	1,81	Ga-S	0,77
Ge	2,01	Ge-S	0,57
S	2,58	Ga-Cl	1,35
Cl	3,16	Ge-Cl	1,15
I	2,66	Ga-I	0,85
		Ge-I	0,65

5. Conductivité ionique des verres

5.1. Spectroscopie d'impédance

Dans le cas où l'échantillon étudié est homogène, s'il présente une géométrie simple (cylindre, parallélépipède) et si les arrivées de courant sont placées sur des faces parallèles de même surface, le champ électrique est homogène et la valeur de la conductivité σ se déduit de la résistance R selon l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{L}{R S} \quad (5.1)$$

Avec σ : Conductivité du matériau (S.cm^{-1}), L : épaisseur de l'échantillon (cm), S : surface de l'échantillon (cm^2) et R : la résistance de l'échantillon (ohm).

Expérimentalement, la détermination de la résistance peut être effectuée en soumettant l'échantillon à un courant continu (méthode quatre pointes) ou un courant alternatif de fréquence fixe ou variable (spectroscopie d'impédance complexe). Cependant, l'utilisation de courant continu provoque des surtensions, des concentrations et polarisations de charges d'espèces aux électrodes qui peuvent perturber les mesures de conductivité. L'utilisation de courant alternatif permet d'éviter ces phénomènes dans la mesure où les fréquences utilisées sont suffisamment élevées pour que l'effet de polarisation soit négligeable. De plus, les mesures effectuées à fréquence fixe ne sont pas satisfaisantes non plus, notamment parce qu'il est à priori impossible de connaître la fréquence de mesure adéquate, elle dépend de la nature du matériau, de sa conductivité, des électrodes utilisées ainsi que de la température.

La conductivité électrique des matériaux résulte de la somme des conductivités électronique σ_e et ionique σ_i . La conductivité du matériau est ainsi calculée à partir de la mesure de sa résistance totale. Pour déterminer ce paramètre, il est important d'établir des contacts conducteurs avec les deux électrodes. Le matériau sous forme de pastille est ainsi recouvert d'une fine couche d'or sur ces deux faces parallèles, puis introduit dans la cellule de mesure.

En courant alternatif, l'impédance complexe est calculée selon une loi analogue à la loi d'Ohm [31]:

$$U(\omega) = U_0 \cdot \exp^{i\omega t} \text{ et } I(\omega) = I_0 \cdot \exp^{i(\omega t + \varphi)} \quad (5.2)$$

$$\text{Soit } Z(\omega) = \frac{U}{I} \quad (5.3)$$

$$\text{d'où } Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \cdot \exp^{-i\varphi} \quad (5.4)$$

$$Z(\omega) = |Z| \cos(\varphi) - i|Z| \sin(\varphi) = Z' - iZ'' \quad (5.5)$$

U : tension alternative mesurée (V)

I : courant alternatif traversant l'échantillon (A)

Z : impédance complexe du verre (Ω)

ω : fréquence

φ : déphasage entre le courant et la tension

Les deux composantes Z' (partie réelle) et Z'' (partie imaginaire) sont donc mesurées à différentes fréquences puis rassemblées dans un diagramme de Nyquist avec pour abscisse Z' et pour ordonnée Z'' . La Figure 5.6 ci-dessous présente l'allure d'une mesure typique d'un matériau conducteur ionique.

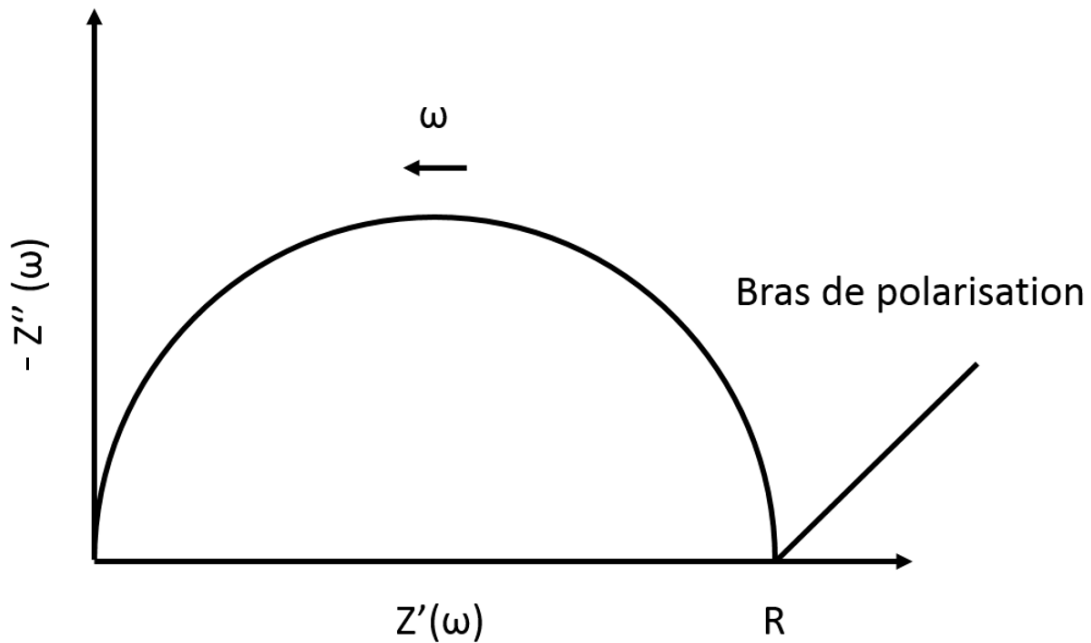


Figure 5.6 : Diagramme de Nyquist typique d'un matériau conducteur ionique

Ce diagramme est composé d'un demi-cercle correspondant aux mesures se situant dans les hautes fréquences et d'une droite observée dans les basses fréquences. L'intersection de cet

arc de cercle avec l'axe des abscisses aux basses fréquences, va permettre de déterminer la valeur de la résistance du matériau. La droite suivant l'arc de cercle est aussi appelée impédance de Warburg, elle apparaît lorsque le porteur de charge diffuse à travers un matériau. Aussi appelée bras de polarisation, cette polarisation aux basses fréquences est liée aux difficultés de transfert de charge à l'interface Au/verre de la cellule électrochimique. Elle permet ainsi de confirmer la présence d'un matériau conducteur ionique.

5.2. Mesures de conductivité

Ces premières mesures ont été effectuées par Rémi Boidin au Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère à Dunkerque avec une station de travail Hewlett Packard 4194A pour des températures allant de 25°C à 200°C. Les spectres d'impédance obtenus pour la composition vitreuse $(0,80\text{GeS}_2\text{-}0,20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{NaCl})_{10}$ à différentes températures sont représentés sur la Figure 5.7. Pour toutes les températures, un diagramme de Nyquist typique d'un conducteur ionique est observé [32].

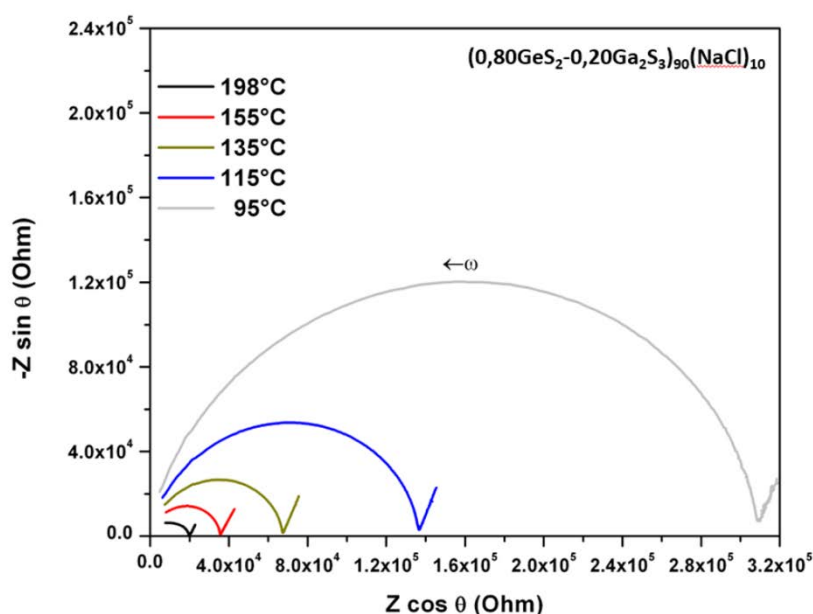


Figure 5.7 : Evolution des diagrammes de Nyquist pour la composition $(0,80\text{GeS}_2\text{-}0,20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{NaCl})_{10}$ à différentes températures

La Figure 5.8 ci-dessous montre les spectres d'impédance pour différents échantillons contenant 10% mol de NaCl ou LiI dans les matrices $0,80\text{GeS}_2\text{-}0,20\text{Ga}_2\text{S}_3$ et $0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3$. Cette figure permet de voir que le phénomène de polarisation aux basses fréquences semble plus prononcé pour les verres à base de lithium comparativement aux verres à base de sodium. Il semble donc qu'à fréquence égale, les ions Li^+ ont tendance à migrer plus rapidement vers les électrodes que les ions Na^+ .

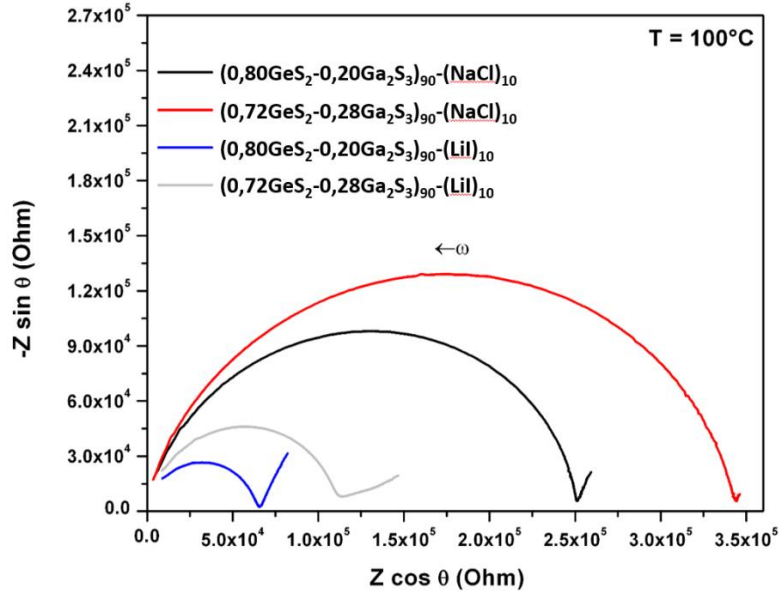


Figure 5.8 : Diagrammes de Nyquist à 100°C pour différentes compositions

La Figure 5.9 permet de constater que la conductivité σ des matériaux possède un comportement linéaire en fonction de l'inverse de la température. En effet, l'ensemble de ces mesures obéit à la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_\sigma}{kT}\right) \quad (5.6)$$

Avec σ_0 correspondant au facteur pré-exponentiel, E_σ l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température. Les différents paramètres E_σ , σ_0 et la conductivité à température ambiante σ_{298} ont été obtenus après un ajustement linéaire de cette équation d'Arrhenius. L'ensemble de ces paramètres est rassemblé dans le Tableau 5.4. Les verres exploités dans cette étude démontrent de faibles changements au niveau de la conductivité à température ambiante σ_{298} (conductivités localisées au niveau de la droite violette en pointillé).

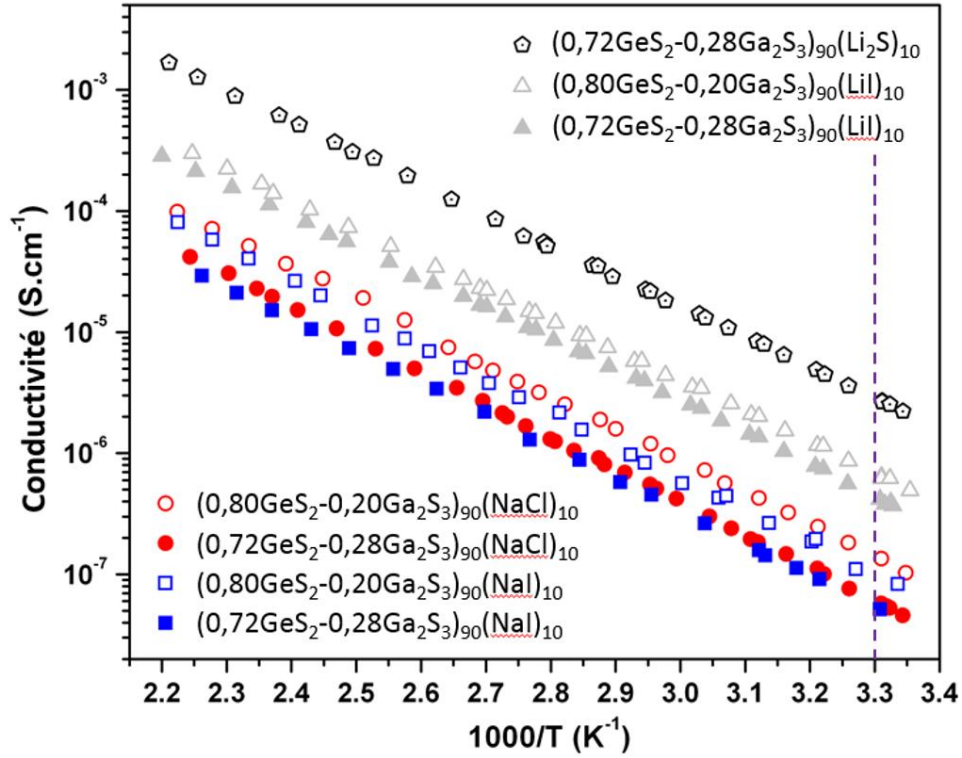


Figure 5.9 : Evolution de la conductivité totale σ en fonction de la température pour différentes compositions vitreuses contenant 10%mol de NaCl, NaI, LiI et Li_2S dans les matrices vitreuses $0,80\text{GeS}_2\text{-}0,20\text{Ga}_2\text{S}_3$ et $0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3$

Le paramètre σ_{298} augmente avec la concentration en cation mobile passant de $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ (verre avec NaI (2,9 %at Na)) à $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ (verre avec Li_2S (5,7% at Li)) en sachant que le nombre de cation est doublé. L'énergie d'activation varie entre 0,53 et 0,58eV. Ces résultats sont en accord avec d'autres données de conductivité sur des systèmes vitreux similaires ($\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ et $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MCl}$ avec $M=\text{Li, Na, K, Cs, Ag}$ et TI) [23], [33].

Tableau 5.4 : Paramètres de conductivité pour différentes compositions vitreuses : la conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0 . (Les incertitudes sont données entre parenthèses)

Composition	$\log \sigma_{298} (\text{S cm}^{-1})$	$E_\sigma (\text{eV})$	$\log \sigma_0 (\text{S cm}^{-1} \text{ K})$
$(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90} - (\text{LiI})_{10}$	- 6,34 ($\pm 0,05$)	0,535 ($\pm 0,004$)	5,18 ($\pm 0,05$)
$(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90} - (\text{NaCl})_{10}$	- 6,92 ($\pm 0,05$)	0,544 ($\pm 0,004$)	4,75 ($\pm 0,05$)
$(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90} - (\text{NaI})_{10}$	- 7,24 ($\pm 0,03$)	0,582 ($\pm 0,003$)	5,08 ($\pm 0,03$)
$(72\text{GeS}_2\text{-}28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90} - (\text{Li}_2\text{S})_{10}$	- 5,74 ($\pm 0,03$)	0,545 ($\pm 0,003$)	5,95 ($\pm 0,03$)
$(72\text{GeS}_2\text{-}28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90} - (\text{LiI})_{10}$	- 6,44 ($\pm 0,02$)	0,529 ($\pm 0,002$)	4,97 ($\pm 0,02$)
$(72\text{GeS}_2\text{-}28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90} - (\text{NaCl})_{10}$	- 7,34 ($\pm 0,04$)	0,561 ($\pm 0,004$)	4,62 ($\pm 0,04$)
$(72\text{GeS}_2\text{-}28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90} - (\text{NaI})_{10}$	- 7,41 ($\pm 0,03$)	0,554 ($\pm 0,002$)	4,43 ($\pm 0,05$)

Comme attendu, les verres contenant des ions Li^+ démontrent des conductivités supérieures aux autres à concentration égale (environ 3% at). Néanmoins, pour des concentrations supérieures en Li^+ ou Na^+ ces systèmes vitreux semblent avoir des conductivités

similaires. Nous notons que l'effet bénéfique d'ajouts de gros anions iodures polarisables sur les propriétés de transport ionique dans les verres $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MX}$ reste très mesuré, comportement inhabituel comparé à d'autres systèmes tels que $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-LiI}$, $\text{LiPO}_3\text{-LiI}$ et $\text{AgI-As}_2\text{Se}_3$ [34]–[36].

La Figure 5.10 présente les conductivités à température ambiante σ_{298} pour différents verres en fonction de la teneur en cation conducteur (%at). On peut observer que l'ajout de sulfure de lithium dans les verres conduit à une conductivité supérieure à 298 K comparé aux autres sels. En effet, pour Li_2S , comme dit précédemment, il va y avoir plus de cations mobiles insérés dans la matrice vitreuse. Par contre, bien que des conductivités légèrement supérieures aient été observées pour des ratios $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$ de 0,80/0,20 par rapport au 0,72/0,28 quel que soit le sel étudié, l'influence de la matrice vitreuse semble jouer un rôle négligeable face à celui du cation. Ces observations seront confirmées par de plus amples investigations dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$, détaillées dans la partie 6 de ce chapitre.

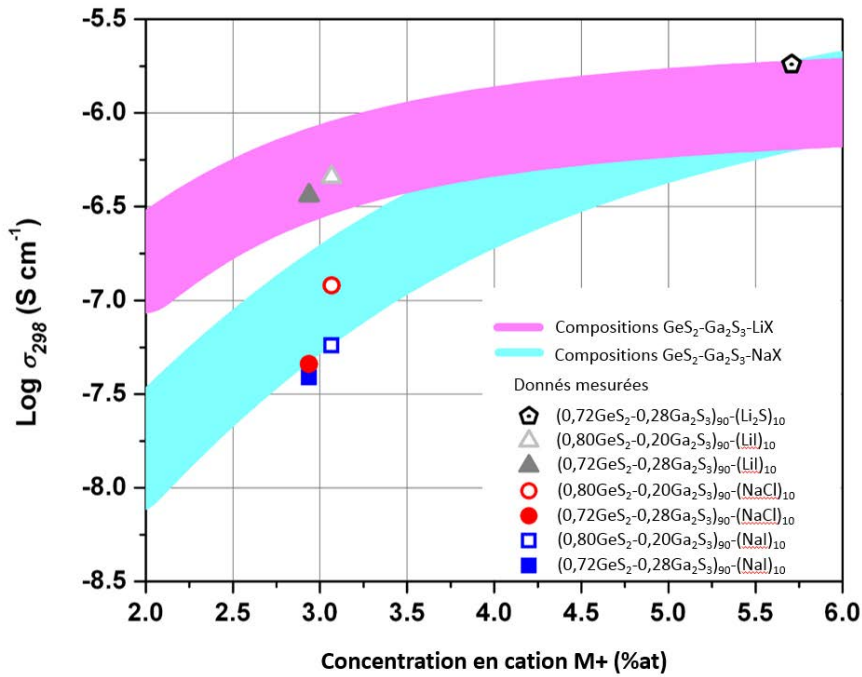


Figure 5.10 : Conductivités à température ambiante σ_{298} pour les différents verres : (1) $(0,80\text{GeS}_2\text{-}0,20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{MX})_{10}$ (symboles vides) avec $\text{MX}=\text{NaI}$ (bleu) ou NaCl (rouge) ou LiI (gris clair), (2) $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{MX})_{10}$ (symboles pleins) avec $\text{MX}=\text{NaI}$ (bleu) ou NaCl (rouge) ou LiI (gris clair) et (3) $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{Li}_2\text{S})_{10}$ (symboles noirs). Les données reportées [23] correspondent aux conductivités moyennes à 298K pour les systèmes $\text{NaCl-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ (ligne bleue) et $\text{LiCl-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ (ligne violette).

Afin d'étudier la mobilité des ions dans nos matrices, nous avons observé l'influence des différents ajouts d'halogénures d'alcalins sur la compacité vitreuse ρ [37], [38]. Ce paramètre structural empirique est un rapport entre le volume atomique moyen des constituants du verre V_a^0 , (calculé en utilisant les proportions stœchiométriques et les rayons ioniques) et le volume atomique moyen du verre V_a qui provient de la stœchiométrie du verre et de sa densité.

$$\rho = \frac{V_a^0}{V_a} \quad (5.7)$$

$$V_a^0 = \sum_i C_i \frac{4\pi}{3} r_i^3 \quad (5.8)$$

$$V_a = \frac{\sum_i C_i M_i}{dN_A} \quad (5.9)$$

Avec C_i la fraction atomique en élément i , M_i et r_i sont respectivement la masse atomique et le rayon ionique de Shannon et N_A la constante d'Avogadro. Une compacité vitreuse proche de 1 signifie une absence d'espace libre pour le mouvement des atomes, ce comportement est comparable à un effet négatif d'une haute pression sur le transport ionique [39], [40]. Dans le cas contraire, une faible valeur de ρ est favorable à une plus grande mobilité ionique. Les cations (Pb, Hg, etc...) et anions de grande taille (I, Te, etc...) vont permettre d'augmenter le volume libre et ainsi accroître la conductivité ionique [41], [42].

Les compacités vitreuses calculées pour les différentes compositions étudiées sont rassemblées sur la Figure 5.11. Pour ces verres, l'ajout de 15% at. de Na^+ va apporter une évolution du volume libre avec une faible différence de 2% entre l'ajout d'iodure ou de chlorure. On constate donc que les sels d'iodure de lithium et de sodium n'apportent pas une augmentation significative du volume libre du verre ($1-\rho$), ce constat semble expliquer le faible rôle de l'halogénure sur la conductivité ionique dans les verres $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MX}$.

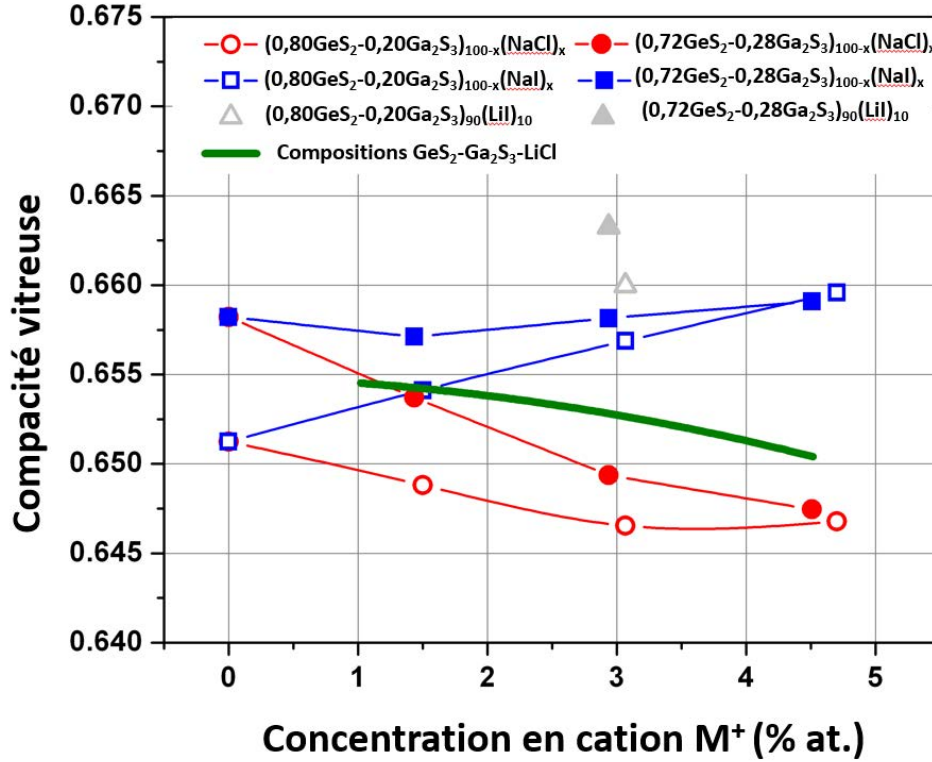


Figure 5.11 : Evolution de compacité vitreuse ρ en fonction de la concentration cationique M^+ des différents verres : (1) Pour $(0,80\text{GeS}_2-0,20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{MX})_x$ (symboles vides) avec $\text{MX}=\text{NaCl}$ (rouge) ou NaI (bleu) ou LiI (gris clair). (2) $(0,72\text{GeS}_2-0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{MX})_{10}$ (symboles pleins) avec $\text{MX}=\text{NaCl}$ (rouge) ou NaI (bleu) ou LiI (gris clair). De plus les compacités vitreuses de $\text{LiCl-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ (ligne verte) sont montrées pour comparaison.

Pour compléter cette première étude, le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$ a été exploré pour un plus grand nombre de compositions. Le domaine vitreux ainsi que l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la composition du verre ont été étudiés plus précisément.

6. Système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$

Nous avons par la suite focalisé notre étude sur la caractérisation des conductivités ioniques d'un plus grand nombre de compositions de verre appartenant au système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$ (Figure 5.12). En effet, parmi les deux ajouts à base de sodium (NaI et NaCl), le NaCl a déjà été étudié pour des compositions plus riches en sel lors de précédentes recherches [23]. Bien que les résultats précédents ne démontrent pas de différences significatives entre l'ajout de NaI ou NaCl (pour des taux inférieurs à 15%mol), l'utilisation d'iodure d'alcalin en plus grande proportion permet d'incorporer un anion de grande taille ayant pour effet d'accroître la conduction en déformant le réseau vitreux. De plus, la déréticulation du réseau vitreux par formation de liaisons non pontantes par incorporation progressive d'iode devrait permettre d'accroître la mobilité des ions alcalins.

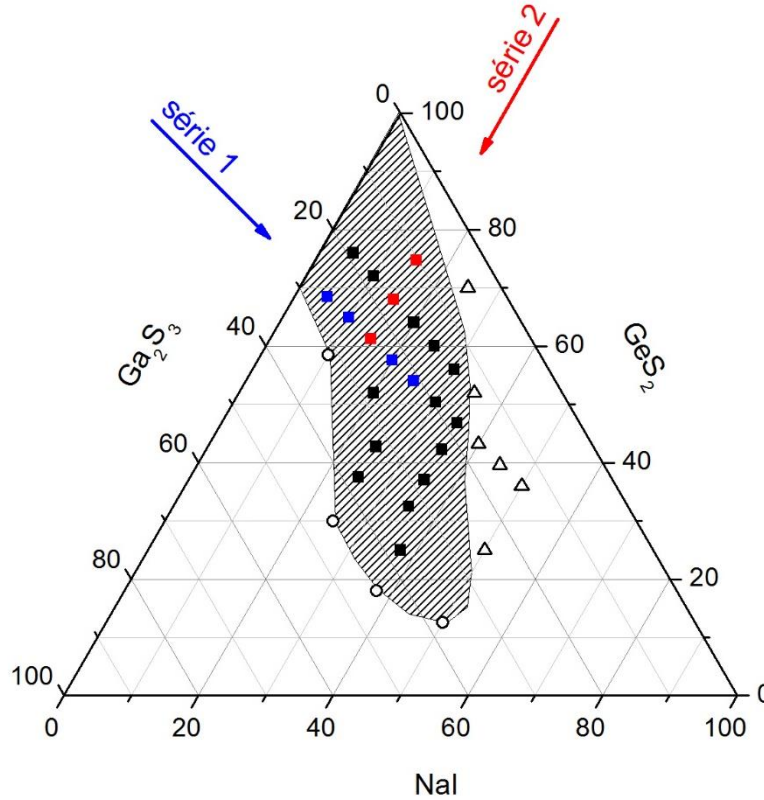


Figure 5.12 : Domaine vitreux du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$ (rayures obliques). La série 1 (en bleu) et série 2 (en rouge) sont étudiées plus en détail.

Deux séries particulières ont été investiguées plus en détails, la première série (Série 1) correspond à la ligne $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaI})_x$ avec $5 \leq x \leq 25$. Au-dessus d'un taux de 25% en halogénure d'alcalin, l'influence de ce composé hygroscopique va rendre la mesure de conductivité du verre plus difficile puisqu'au contact de l'air, une légère corrosion va avoir lieu. La dégradation du matériau liée à l'absorption d'eau ne permet plus de mesurer les propriétés de conduction du verre. Néanmoins, une mesure sous atmosphère inerte permettrait d'avoir des résultats avec des taux de NaI plus importants. Pour la seconde série (Série 2), le taux de NaI est fixé à 15%mol, la proportion en Ga_2S_3 et GeS_2 variant. Pour ces deux séries, des mesures des propriétés de conduction ont été effectuées (de 10 à 60°C) au laboratoire Verres et Céramiques par spectroscopie d'impédance sur un poste de travail Metrohm Autolab PGSTAT302N avec les modules FRA32M et ECD.

Les résultats de conductivité mesurée sur les deux séries sont présentés sur les Figure 5.13 et Figure 5.14. Dans un premier temps, il est constaté que l'ensemble de ces conductivités démontre un comportement linéaire vis-à-vis de l'inverse de la température. La Figure 5.13 présente les conductivités des verres de la Série 1 ($0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3$) avec une teneur en NaI croissante. Comme attendu, une augmentation de la proportion de NaI dans le verre conduit à une augmentation de la conductivité. Par contre, on remarque que la pente évolue légèrement en fonction de cet ajout. Cette pente va se réduire et amener une plus grande augmentation de la conductivité aux températures basses par rapport aux températures hautes comme il a pu l'être remarqué pour d'autres expériences [5]. Si on considère que le mécanisme de diffusion

des ions s'effectue par saut, ce phénomène s'explique avec une énergie d'activation qui va se réduire lorsqu'on a une augmentation de la concentration en halogénure d'alcalin. En effet, à faible concentration en alcalin, les cations sont davantage séparés comparativement à une forte concentration. Ainsi le cation mobile va avoir besoin d'une énergie potentielle plus grande pour passer à un autre site cationique libre. [43]

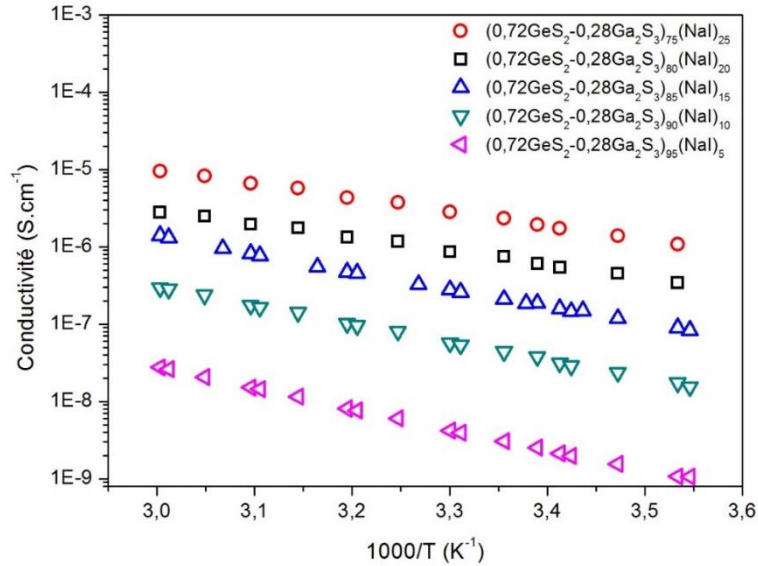


Figure 5.13 : Conductivité des verres de la série 1 correspondant à la ligne $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{NaI})_x$ avec $5 \leq x \leq 25$

La Figure 5.14 présente l'évolution de ces verres pour un taux molaire en iodure de sodium de 15%. Une hausse de cette conductivité est remarquée lorsque la proportion en GeS_2 augmente. Cette évolution peut être expliquée par une augmentation de la proportion atomique en cation mobile dans la matrice vitreuse. En effet, pour des verres plus riches en Ga_2S_3 , les proportions respectives en NaI sont de 4,51%, 4,70% et 4,91% pour un ratio $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$ de 0,72/0,28, 0,80/0,20 et 0,88/0,12.

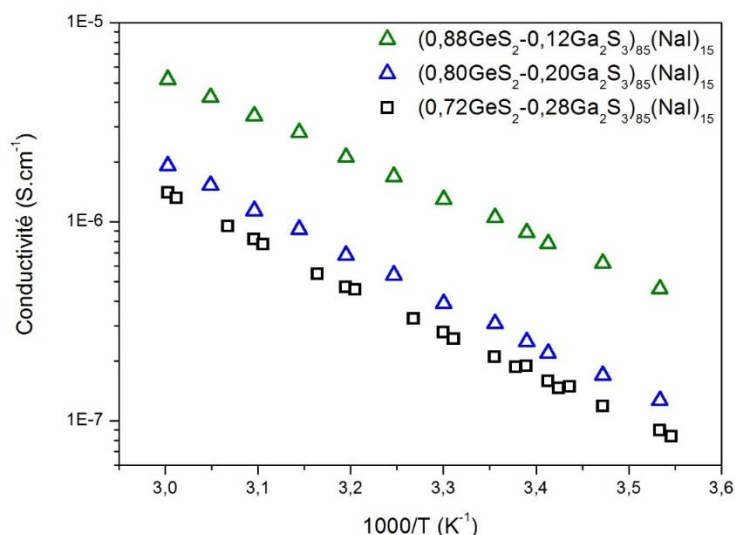


Figure 5.14 : Conductivité de la série 2 correspondant à différentes matrices vitreuses (soit un taux $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ différents) pour 15%mol de NaI

Le Tableau 5.5 ci-dessous présente l'ensemble des paramètres de conductivité des verres. Comme énoncé précédemment, en modélisant les résultats de conductions mesurées avec des droites suivant la loi d'Arrhénius, il est possible d'extraire les différents paramètres : conductivité à température ambiante σ_{298} , énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0 . Pour la Série 1, une augmentation du taux d'ions Na^+ va engendrer une énergie d'activation plus faible. Dans le cas de la Série 2, nous avons noté une baisse de l'énergie d'activation lorsque la proportion en GeS_2 augmente. Cette constatation nous oriente ainsi vers des matrices vitreuses riches en NaI et GeS_2 pour déterminer les compositions les plus favorables à de bonnes conductivités.

Par ailleurs, ce tableau met aussi en avant une augmentation de l'incertitude sur les mesures lorsque la proportion en NaI augmente. Ce résultat est peut être lié à l'ajout de NaI dans la matrice vitreuse, car c'est un composé très hygroscopique. Les mesures sont ainsi perturbées et moins précises. C'est pour cette raison qu'au-delà d'une certaine proportion en NaI, les mesures ne sont plus possibles à l'air libre.

Tableau 5.5 : Paramètres de conductivité pour différentes compositions vitreuses : conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0 . (Les incertitudes sont données entre parenthèses)

Composition	$\log \sigma_{298} (\text{S cm}^{-1})$	$E_\sigma (\text{eV})$	$\log \sigma_0 (\text{S cm}^{-1} \text{ K})$
$(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95} - (\text{NaI})_5$	- 8,52 ($\pm 0,04$)	0,569 ($\pm 0,002$)	3,58 ($\pm 0,04$)
$(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90} - (\text{NaI})_{10}$	- 7,36 ($\pm 0,09$)	0,500 ($\pm 0,005$)	3,57 ($\pm 0,07$)
$(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85} - (\text{NaI})_{15}$	- 6,69 ($\pm 0,08$)	0,496 ($\pm 0,005$)	4,17 ($\pm 0,07$)
$(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{80} - (\text{NaI})_{20}$	- 6,13 ($\pm 0,16$)	0,361 ($\pm 0,008$)	2,43 ($\pm 0,11$)
$(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{75} - (\text{NaI})_{25}$	- 5,63 ($\pm 0,13$)	0,376 ($\pm 0,007$)	3,20 ($\pm 0,10$)
$(0,88\text{GeS}_2\text{-}0,12\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85} - (\text{NaI})_{15}$	- 5,99 ($\pm 0,08$)	0,423 ($\pm 0,005$)	3,64 ($\pm 0,07$)
$(0,80\text{GeS}_2\text{-}0,20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85} - (\text{NaI})_{15}$	- 6,53 ($\pm 0,08$)	0,482 ($\pm 0,005$)	4,10 ($\pm 0,07$)
$(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85} - (\text{NaI})_{15}$	- 6,69 ($\pm 0,06$)	0,496 ($\pm 0,003$)	4,17 ($\pm 0,05$)

7. Conclusion

Dans ces travaux exploratoires portant sur l'influence d'halogénures de sodium dans les verres de sulfures, des verres appartenant aux systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaX}$ avec $X=\text{Cl}$ ou I ont été préparés. Pour ces deux halogénures, les tendances des caractéristiques thermiques montrent des comportements similaires lorsque la proportion en NaX ($X=\text{Cl}$ ou I) augmente avec une décroissance de la température de transition vitreuse, une augmentation de la stabilité thermique et par conséquent de la capacité à former du verre. L'évolution des densités démontre un comportement qui peut être attribué à la masse de l'halogénure de sodium. La dépendance en température de la conductivité, qui peut être considérée comme ionique, suit bien l'équation d'Arrhenius. De plus, une étude plus large du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$ démontre que les compositions possédant des taux élevés de NaI et de GeS_2 présentent des conductivités plus élevées. Pour la plus forte concentration en cations mobiles dans la composition $(0,72\text{GeS}_2\text{-}0,28\text{Ga}_2\text{S}_3)_{75} - (\text{NaI})_{25}$, une conductivité de $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ a pu être obtenue. Ce travail préliminaire est le point de départ d'études futures en relation avec le développement d'électrolyte solide. Pour cela il sera nécessaire d'y adjoindre des études structurales pour connaître les réels mécanismes de conduction qui s'opèrent dans ces verres. L'élaboration de vitrocéramiques qui se sont révélées être bien plus conductrices dans certains travaux de la littérature, pourrait également être une option de travail à ne pas négliger dans ces systèmes.

Bibliographie

- [1] B. Fan, C. Point, J.-L. Adam, X. Zhang, X. Fan, and H. Ma, "Near-infrared down-conversion in rare-earth-doped chloro-sulfide glass $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl: Er, Yb}$," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 11, p. 113107, 2011.
- [2] A. Tverjanovich, Y. G. Grigoriev, S. V. Degtyarev, A. V. Kurochkin, A. A. Man'Shina, and Y. S. Tver'Yanovich, "Up-conversion fluorescence in Er-doped chalcogenide glasses based on $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ system," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 286, no. 1, pp. 89–92, 2001.
- [3] C. Lin, L. Calvez, H. Tao, M. Allix, A. Moréac, X. Zhang, and X. Zhao, "Evidence of network demixing in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ chalcogenide glasses: A phase transformation study," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 3, pp. 584–588, Mar. 2011.
- [4] Y. Ledemi, B. Bureau, L. Calvez, M. L. Floch, M. Rozé, C. Lin, X. H. Zhang, M. Allix, G. Matzen, and Y. Messaddeq, "Structural Investigations of Glass Ceramics in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ System," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 44, pp. 14574–14580, Nov. 2009.
- [5] W. Yao and S. Martin, "Ionic conductivity of glasses in the $\text{MI+M}_2\text{S+(0.1Ga}_2\text{S}_3\text{+0.9GeS}_2\text{)}$ system ($\text{M=Li, Na, K and Cs}$)," *Solid State Ion.*, vol. 178, no. 33–34, pp. 1777–1784, Jan. 2008.
- [6] M. Yamashita and H. Yamanaka, "Formation and ionic conductivity of $\text{Li}_{2-x}\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glasses and thin films," *Solid State Ion.*, vol. 158, no. 1, pp. 151–156, 2003.
- [7] J. Saienga and S. W. Martin, "The comparative structure, properties, and ionic conductivity of $\text{LiI+Li}_2\text{S+GeS}_2$ glasses doped with Ga_2S_3 and La_2S_3 ," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, no. 14, pp. 1475–1486, Mar. 2008.
- [8] J. G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M. J. Choi, H. Y. Chung, and S. Park, "A review of lithium and non-lithium based solid state batteries," *J. Power Sources*, vol. 282, pp. 299–322, May 2015.
- [9] P. Knauth, "Inorganic solid Li ion conductors: An overview," *Solid State Ion.*, vol. 180, no. 14–16, pp. 911–916, Jun. 2009.
- [10] X. Yu, J.-B. Bates, G. E. Jellison Jr., and F. X. Hart, "A stable thin-film lithium electrolyte: lithium phosphorus oxynitride," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 2, pp. 524–532, 1997.

- [11] J. M. Kim, G. B. Park, K. C. Lee, H. Y. Park, S. C. Nam, and S. W. Song, "Li–B–O–N electrolytes for all-solid-state thin film batteries," *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 211–216, Apr. 2009.
- [12] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee, "Electrical conductivity in Li–Si–P–O–N oxynitride thin-films," *J. Power Sources*, vol. 123, no. 1, pp. 61–64, Sep. 2003.
- [13] K. H. Joo, H. J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur, "Lithium ion conducting lithium sulfur oxynitride thin film," *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. A256–A258, 2004.
- [14] M. Itoh, Y. Inaguma, W.-H. Jung, L. Chen, and T. Nakamura, "High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds $\text{Ln}_{12}\text{Li}_{12}\text{TiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)," *Solid State Ion.*, vol. 70, pp. 203–207, 1994.
- [15] M. Cretin and P. Fabry, "Comparative study of lithium ion conductors in the system $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{A}_{2-x}\text{IV}(\text{PO}_4)_3$ with $\text{A IV} = \text{Ti}$ or Ge and $0 \leq x \leq 0.7$ for use as Li^+ sensitive membranes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 16, pp. 2931–2940, 1999.
- [16] A. D. Robertson, A. R. West, and A. G. Ritchie, "Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications," *Solid State Ion.*, vol. 104, no. 1, pp. 1–11, 1997.
- [17] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, and M. Irie, "Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system," *Solid State Ion.*, vol. 130, no. 1, pp. 97–104, 2000.
- [18] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, "New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Glasses," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 7, pp. 918–921, Apr. 2005.
- [19] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, and M. Tatsumisago, "Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries," *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 856, May 2012.
- [20] A. Hayashi, K. Noi, N. Tanibata, M. Nagao, and M. Tatsumisago, "High sodium ion conductivity of glass–ceramic electrolytes with cubic Na_3PS_4 ," *J. Power Sources*, vol. 258, pp. 420–423, Jul. 2014.
- [21] Y. Hibi, N. Tanibata, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Preparation of sodium ion conducting $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-NaI}$ glasses by a mechanochemical technique," *Solid State Ion.*, vol. 270, pp. 6–9, Feb. 2015.
- [22] S. Ujiie, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Structure, ionic conductivity and electrochemical stability of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ glass and glass–ceramic electrolytes," *Solid State Ion.*, vol. 211, pp. 42–45, Mar. 2012.

- [23] Y. S. Tver'Yanovich, V. V. Aleksandrov, I. V. Murin, and E. G. Nedoshovenko, "Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 256, pp. 237–241, 1999.
- [24] P. Masselin, D. Coq, L. Calvez, E. Petracovski, E. Lépine, E. Bychkov, and X. Zhang, "CsCl effect on the optical properties of the $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ base glass," *Appl. Phys. A*, vol. 106, no. 3, pp. 697–702, Mar. 2012.
- [25] C. Lin, G. Qu, Z. Li, S. Dai, H. Ma, T. Xu, Q. Nie, and X. Zhang, "Correlation Between Crystallization Behavior and Network Structure in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ Chalcogenide Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 6, pp. 1779–1782, Jun. 2013.
- [26] L. Calvez, P. Lucas, M. Rozé, H. L. Ma, J. Lucas, and X. H. Zhang, "Influence of gallium and alkali halide addition on the optical and thermo-mechanical properties of $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ glass," *Appl. Phys. A*, vol. 89, no. 1, pp. 183–188, Aug. 2007.
- [27] J. Heo, J. K. Park, and Y. S. Kim, "Infrared transmitting Cd-As-Ge-I glasses," 1994.
- [28] L. Calvez, H.-L. Ma, J. Lucas, and X.-H. Zhang, "Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 129–132, Jan. 2007.
- [29] M. P. Hehlen, B. L. Bennett, A. Castro, D. J. Williams, S. C. Tornga, and R. E. Muenchausen, "Synthesis and optical properties of $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-CsCl}$ glasses," *Opt. Mater.*, vol. 32, no. 4, pp. 491–499, Feb. 2010.
- [30] J. A. Duffy, "Trends in energy gaps of binary compounds: an approach based upon electron transfer parameters from optical spectroscopy," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 13, no. 16, p. 2979, 1980.
- [31] M. Kassem, "Nouveaux verres chalcogénures $\text{CdX-AgI-As}_2\text{X}_3$ ($X=\text{Se}$ ou Te): Transport - Structure - Sensibilité ionique," Université du Littoral Côte d'Opale.
- [32] R. Boidin, "Etude des propriétés de conduction et structurales des verres du système $\text{Hgl}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$: application en tant que capteur chimique," Université du Littoral Côte d'Opale, 2013.
- [33] C. Lin, L. Calvez, B. Bureau, H. Tao, M. Allix, Z. Hao, V. Seznec, X. Zhang, and X. Zhao, "Second-order optical nonlinearity and ionic conductivity of nanocrystalline $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ glass-ceramics with improved thermo-mechanical properties," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 15, p. 3780, 2010.
- [34] J. P. Malugani and G. Robert, "Conductivité ionique dans les verres $\text{LiPO}_3\text{-LiX}$ ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)," *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, pp. 1075–1081, 1979.

- [35] B. Carette, M. Maurin, M. Ribes, and M. Duclot, "Ionic conductive sulfide-based $\text{M}_2\text{S-GeS}_2\text{-MI}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Ag}$) glass systems their use in solid state batteries," *Solid State Ion.*, vol. 9&10, pp. 655–658, 1983.
- [36] E. Bychkov, D. L. Price, C. J. Benmore, and A. C. Hannon, "Ion transport regimes in chalcogenide and chalcohalide glasses: from the host to the cation-related network connectivity," *Solid State Ion.*, vol. 154, pp. 349–359, 2002.
- [37] U. Hoppe, "Behavior of packing densities of alkali germanate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 248, pp. 11–18, 1999.
- [38] A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, and H. Inoue, "Drastic Connectivity Change in High Refractive Index Lanthanum Niobate Glasses," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 3056–3061, Aug. 2013.
- [39] S. W. Kurnick, "The Effects of Hydrostatic Pressure on the Ionic Conductivity of AgBr ," *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 2, p. 218, 1952.
- [40] H. Mehrer, A. W. Imre, and E. Tanguet-Nijokep, "Diffusion and ionic conduction in oxide glasses," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 106, p. 012001, Mar. 2008.
- [41] Y. G. Vlasov, E. Bychkov, and B. L. Seleznev, "Compositional dependence of ionic conductivity and diffusion in mixed chalcogen Ag -containing glasses," *Solid State Ion.*, vol. 24, pp. 179–187, 1987.
- [42] R. Boidin, I. Alekseev, K. Michel, D. Le Coq, and E. Bychkov, " ^{108}mAg tracer diffusion in $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ glass system," *Solid State Ion.*, vol. 262, pp. 821–823, Sep. 2014.
- [43] S. W. Martin and C. A. Angell, "DC and AC conductivity in wide composition range $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 83, pp. 185–207, 1986.

Conclusion générale

La tendance actuelle dans le secteur de l'optronique est de miniaturiser et alléger les systèmes optiques pour améliorer les applications portables. Il y a ainsi un intérêt particulier pour les systèmes multi-spectraux qui vont conduire à une imagerie fusionnant simultanément plusieurs bandes spectrales (Visible, SWIR, infrarouge 3-5 μ m et infrarouge 8-12 μ m) permettant d'identifier des cibles dans un temps réduit. Ces différentes bandes spectrales fournissent des informations complémentaires. La possibilité d'utiliser une seule optique d'entrée permettrait de simplifier la conception et l'utilisation de tels systèmes optiques.

Les travaux exposés dans ce manuscrit ont ainsi présenté la recherche de nouveaux matériaux optiques possédant une transparence étendue du visible jusqu'à l'infrarouge thermique (8-12 μ m). En prenant en compte l'ensemble des matériaux vitreux disponibles, nous nous sommes focalisés sur les verres de chalcogénures qui présentent une fenêtre de transmission étendue dans le domaine infrarouge bien qu'ils soient pour la plupart opaque dans le visible. Afin d'améliorer leur transparence dans le visible, l'ajout d'un halogénure d'alcalin (CsI ou CsCl) a été étudié dans des matrices vitreuses $\text{GeSe}_2 - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ et $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ déjà réputées pour leur large fenêtre optique. Les verres de sulfures ayant une fenêtre de transparence plus étendue dans le visible, deux compositions ont été particulièrement étudiées dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$.

Les compositions 75 $\text{GeS}_2 - 15 \text{Ga}_2\text{S}_3 - 10 \text{CsCl}$ et 65 $\text{GeS}_2 - 20 \text{Ga}_2\text{S}_3 - 15 \text{CsCl}$ ont révélé de bonnes propriétés mécaniques, optiques et de mise en forme par moulage vis-à-vis des spécifications techniques. En effet, une stabilité suffisante contre la cristallisation a permis la mise en forme de ces deux compositions par moulage. Des synthèses de verres d'un diamètre de 50mm ont aussi été réalisées permettant d'envisager la réalisation de lentilles compatibles avec une utilisation industrielle. De plus les propriétés mécaniques de ces verres (en particulier dureté Vickers, module d'Young, module de cisaillement, coefficient de poisson, coefficient de dilatation et ténacité) ont été déterminées. La comparaison avec le verre GASIR[®] de composition $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ commercialisé par Umicore et servant pour l'optique infrarouge montre que ces deux verres à base de soufre possèdent des propriétés mécaniques supérieures aux verres commercialisés. Ces deux compositions vitreuses représentent donc de bonnes alternatives au ZnS cristallin en tant que matériau optique multi-spectral.

Les propriétés optiques de ces deux verres ont été caractérisées en détail, les indices de réfraction mesurés ont montré une légère baisse lorsque la proportion de CsCl et Ga_2S_3 augmente. Les dispersions chromatiques de ces deux verres ont aussi été calculées et les valeurs obtenues pour les bandes du visible, du SWIR et de l'infrarouge thermique 8-12 μ m se sont révélées très proches. Il est cependant bien connu qu'au moins deux voire trois verres ayant une dispersion chromatique assez différente sont nécessaires dans un système optique multi-spectral. L'étude du comportement de différents matériaux transparents dans l'infrarouge démontre qu'il est plus efficace de changer un élément de la composition plutôt que de changer de composition dans un même système, si une modification significative de la dispersion chromatique est recherchée. La substitution du gallium par l'indium dans la composition 75 $\text{GeS}_2 - 15 \text{Ga}_2\text{S}_3 - 10 \text{CsCl}$ a ainsi permis d'avoir un autre verre transparent de 0,55 à 11,5 μ m.

Cette composition possède une différence significative en terme de dispersion dans la bande SWIR par rapport à la composition à base de gallium. La mesure précise des indices de réfraction dans l'infrarouge ainsi que les dispersions pour les bandes 3-5 μm et 8-12 μm seront nécessaires par synthèse de prisme dans des travaux futurs afin de vérifier s'il est possible d'obtenir de fortes variations de dispersions dans les différentes bandes utiles (visible, SWIR, infrarouge 3-5 μm et infrarouge 8-12 μm).

Les variations d'indice de réfraction en fonction de la température (dn/dT) des deux verres sont faibles ($15.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et 8.10^{-6} K^{-1} à $\lambda=1,06 \mu\text{m}$ pour 75 GeS_2 – 15 Ga_2S_3 – 10 CsCl et 65 GeS_2 – 20 Ga_2S_3 – 15 CsCl respectivement) comparées à d'autres matériaux utilisés dans l'optique infrarouge tel que le verre GASIR[®] ($84.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $\lambda=1,06 \mu\text{m}$). C'est un point très positif puisqu'il est ainsi moins contraignant d'obtenir un système optique athermique avec ces nouveaux verres.

La recherche d'une composition toujours plus transparente dans le visible nous a aussi amené à étudier la possibilité d'ajouter plus de chlorure de césium dans nos verres. Ces ajouts augmentent également la sensibilité de ces verres vis-à-vis de l'humidité ambiante. La réalisation de dépôt de protection sur nos verres avec du ZnS a permis d'insensibiliser efficacement ces verres face à leur environnement extérieur. Ainsi, ces dépôts rendent possible l'utilisation de matériaux plus riches en CsCl , c'est-à-dire avec une transparence encore plus étendue dans le visible et potentiellement des dispersions différentes.

Pour minimiser les pertes optiques par réflexion provoquée par les forts indices de réfraction des verres, un traitement antireflet a été mis au point par notre partenaire industriel Thales Angénieux. Une nette augmentation de la transmission dans les bandes visible ou SWIR et infrarouge entre 8-12 μm a été obtenue pour la composition 75 GeS_2 – 15 Ga_2S_3 – 10 CsCl . Il reste cependant une bande d'absorption située à 9 μm liée à la diffusion de silice dans le verre qui est fortement réduite lorsque la synthèse du verre est réalisée à plus basse température (820°C par exemple). Il sera donc préférable de synthétiser ces verres à une température moindre même si le procédé dure plus longtemps.

Enfin, dans le système à base de soufre GeS_2 – Ga_2S_3 , l'ajout d'halogénure de sodium (NaI et NaCl) a été investigué afin d'augmenter la conductivité ionique du verre. Ces additions permettent d'obtenir des verres contenant jusqu'à 35% de NaCl ou 50% de NaI . L'incorporation de ces composés permet d'avoir un matériau avec une conductivité ionique très supérieure à la conductivité électronique. Pour ces travaux, les caractérisations se sont focalisées sur le système à base d'iodure de sodium, les mesures ont été réalisées à l'air pour une concentration maximale de 25% de NaI . Les verres au sein de ce système ont permis d'atteindre des conductions de l'ordre de $2,3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Ces composés étant hygroscopiques, pour atteindre des concentrations en NaI supérieures, les mesures de conductivité ionique devront être réalisées sous atmosphère contrôlée.

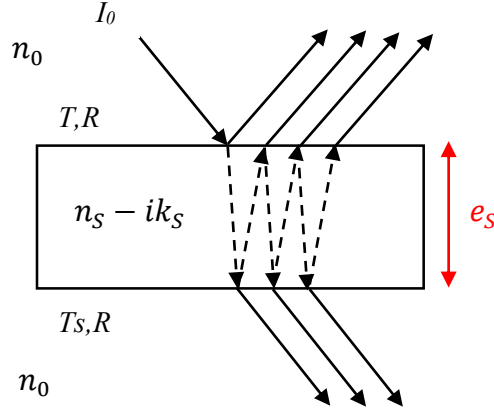
En matière de perspectives, la poursuite des travaux sur la caractérisation thermique et optique des verres du système GeS_2 – In_2S_3 – CsCl doit être effectuée dans un premier temps.

En effet, dans ce système il a été possible d'identifier des verres de transmission large bande avec une stabilité thermique satisfaisante. Il faut continuer les investigations afin d'obtenir des paramètres de dispersions disparates entre les différents verres. Dans un second temps, une étude générale de la dispersion des matériaux infrarouges, au travers d'un travail plus fondamental, pourrait être réalisée pour comprendre ce qui influence la vitesse de propagation de l'onde lumineuse en fonction de la longueur d'onde. A partir de cette étude, s'il est démontré que la modification de la structure du matériau peut amener des modifications en matière de dispersion, il sera envisagé la synthèse de matériaux vitrocéramiques. En effet, une modification de la structure du matériau à l'échelle nanométrique n'impactera pas sa transparence. Pour finir, la synthèse de matériau vitreux de plus grand diamètre en évitant la contamination liée à l'utilisation de tubes de silice pourra aussi être envisagée avec l'association de la mécano-synthèse et le frittage flash, actuellement développée au laboratoire. Ces différents travaux permettront d'augmenter le nombre de matériaux optiques transparents du visible au moyen infrarouge ($11,5\mu\text{m}$) pour la réalisation d'un système optique multi-spectral.

De plus, ces travaux ont démontré le potentiel de verres dopés au sodium pour des applications nécessitant de bonnes conductions ioniques à température ambiante. Une étude complémentaire avec des compositions plus riches en sodium sous forme de NaI pourra faire l'objet d'investigations futures. En outre, la possibilité de modifier la structure du matériau par génération de particules devra être prise en compte pour tenter d'optimiser la conduction ionique de ces matériaux.

Annexe 1 :

Expression du flux transmis et réfléchis dans le cas d'un substrat simple selon une approche géométrique et photométrique avec une lumière incohérente [1]:



Soient T et R respectivement les facteurs de transmission et de réflexion en énergie.

On a $T = t \cdot t^*$ et $R = r \cdot r^*$ avec $r^* = \frac{n_0 - (n_s - ik_s)}{n_0 + (n_s - ik_s)}$

Pour une lame d'indice $n_s - ik_s$ et d'épaisseur e_s créant un déphasage : $\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} k_s e_s \cos \theta_s$

Le flux réfléchis :

$$\begin{aligned}\Phi_R &= R + T e^{-\varphi_i} R_s e^{-\varphi_i} T + T^2 e^{-4\varphi_i} R_s^2 R + T^2 e^{-6\varphi_i} R_s^3 R^2 + \dots \\ &= R + T^2 e^{-2\varphi_i} R_s + T^2 e^{-4\varphi_i} R_s^2 R [1 + e^{-2\varphi_i} R_s R + \dots] \\ &= R + R_s T^2 e^{-2\varphi_i} + \frac{T^2 e^{-4\varphi_i} R_s^2 R}{1 - e^{-2\varphi_i} R_s R} \\ &= R + \frac{R_s T^2 e^{-2\varphi_i} - R_s^2 R T^2 e^{-4\varphi_i} + T^2 e^{-4\varphi_i} R R_s^2}{1 - e^{-2\varphi_i} R_s R}\end{aligned}$$

$$\boxed{\Phi_R = R + \frac{R_s T^2 e^{-2\varphi_i}}{1 - R_s R e^{-2\varphi_i}}}$$

Le flux transmis :

$$\begin{aligned}\Phi_T &= T T_s e^{-\varphi_i} + T T_s e^{-3\varphi_i} R_s R + T T_s e^{-5\varphi_i} R_s^2 R^2 + \dots \\ &= T T_s e^{-\varphi_i} + T T_s R_s R e^{-3\varphi_i} [1 + R_s R e^{-2\varphi_i} + \dots] \\ &= T T_s e^{-\varphi_i} + \frac{T T_s R_s R e^{-3\varphi_i}}{1 - R_s R e^{-2\varphi_i}} \\ &= \frac{T T_s e^{-\varphi_i} - T T_s R_s R e^{-3\varphi_i} + T T_s R_s R e^{-3\varphi_i}}{1 - R_s R e^{-2\varphi_i}}\end{aligned}$$

$$\boxed{\Phi_T = \frac{T T_s e^{-\varphi_i}}{1 - R_s R e^{-2\varphi_i}}}$$

[1] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, 4th ed. 1970.

Abstract :

The objective of our study is to develop moldable optics operating simultaneously from the visible up to the thermal infrared region (8-12 μ m) for multispectral applications. The research of a suitable composition for optical applications has been done among chalcogenide glasses (well known for their extended transmission in the infrared domain), more precisely in the GeS₂-Ga₂S₃-CsCl and GeSe₂-Ga₂Se₃-CsI glass-forming systems. These two systems present extended transparency in the visible region due to alkali halide addition.

In order to have enough transparency in the visible region, the sulfide based system has been more precisely studied with the selection of two compositions: 75GeS₂-15Ga₂S₃-10CsCl and 65GeS₂-20Ga₂S₃-15CsCl. Their optical transmissions, the refractive indices, the chromatic dispersions and the indices as function of temperature are studied. The thermal properties, molding ability and mechanical properties have been also studied in addition to the above-mentioned optical properties. These two compositions shows good stability against crystallization and extended transparency from 0,5 to 11,5 μ m. It makes possible to consider the production of optics which cover a large spectral band, leading to an alternative to the ZnS for multispectral optical system. However, the chromatic dispersion of these two glasses is similar. A study of this important parameter as function of the glass composition has been performed in order to find a new composition with significantly different chromatic dispersion.

For all these glasses, the addition of cesium chloride causes a slight degradation of optical properties due to its sensitivity to moisture. In order to protect these glasses against the atmospheric aggression, an efficient protective coatings of zinc sulfide has been applied by sputtering. An antireflective coating has been developed by Thales Angénieux to enhance the transmission in different specific wavelength ranges. The antireflection coating acts also as a protective coating.

This work on glasses in the GeS₂- Ga₂S₃ system for optical applications, has also led us to study these glasses containing sodium ions for ionic conduction. The ionic conductivity has been measured and compared to that of glasses containing lithium ion. It has been demonstrated that the GeS₂-Ga₂S₃-NaI can lead to glasses with an ionic conductivity of 10⁻⁶ S.cm⁻¹ at room temperature.

Résumé :

L'objectif principal de ce travail est de développer des optiques moulées transparentes du visible à l'infrarouge thermique 8-12 μm pour des applications de vision multi-spectrales. La recherche de compositions de verres utilisables pour ces applications a été faite parmi les verres de chalcogénures (connus pour leurs grandes transparences dans l'infrarouge), plus précisément dans les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ et $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$. Ces deux systèmes présentent des transparences étendues dans le visible avec l'ajout d'halogénures d'alcalin.

En privilégiant une transparence dans le domaine visible, le système à base de soufre a été plus précisément étudié avec la sélection de deux compositions $75\text{GeS}_2\text{-15Ga}_2\text{S}_3\text{-10CsCl}$ et $65\text{GeS}_2\text{-20Ga}_2\text{S}_3\text{-15CsCl}$. Les transmissions optiques, les indices de réfraction, les dispersions chromatiques et les variations d'indices en fonction de la température pour ces compositions ont été mesurés. Les propriétés thermiques, la mise en forme des verres ainsi que les propriétés mécaniques ont été présentées pour compléter la caractérisation de ces matériaux. Ces compositions possèdent de bonnes stabilités contre la cristallisation et des transparences étendues de 0,5 μm à 11,5 μm . Ces résultats nous permettent d'envisager la production d'optiques couvrant une large bande spectrale et de proposer une alternative au matériau ZnS pour les systèmes optiques. Cependant, les dispersions chromatiques de ces deux verres possèdent des comportements très similaires. Une étude de ce paramètre important pour corriger les aberrations chromatiques a été faite pour permettre de déterminer une composition avec une dispersion différente.

Pour ces verres, l'addition de chlorure de césium engendre une légère dégradation des propriétés optiques due à la réaction du verre avec l'humidité environnante. Pour protéger ces verres contre la corrosion de l'atmosphère, une couche protectrice de ZnS a été appliquée par pulvérisation cathodique. De plus, un traitement antireflet a été appliqué par Thales Angénieux pour optimiser la transmission de ces verres dans les bandes spectrales spécifiées. Ce revêtement antireflet agit également comme un revêtement de protection.

Ces travaux sur des verres à base de $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ pour des applications optiques, nous ont également conduits à étudier ces verres contenant des ions de sodium pour la conduction ionique avec l'ajout d'halogénure de sodium (NaI et NaCl). La conductivité ionique de ces verres a été mesurée et comparée à la conductivité des verres contenant du lithium. Il a été démontré que le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$ peut conduire à des verres avec une conductivité ionique de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante.